Zur Strukturchemie binärer Lithiumgermanide

Volker Hopf

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546016_0046

Zur Strukturchemie binärer Lithiumgermanide

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Volker H o p f
aus
München

1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1.Berichterstatter : Prof. Dr. Herbert S c h ä f e r

2.Berichterstatter : Prof. Dr. Armin W e i ß

Tag der mündlichen Prüfung : 25. 10. 1972

All denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bin ich sehr zu Dank verpflichtet.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A.	Zusammenfassung	1
B.	Problemstellung	6
C.	Literaturübersicht	10
D.	Die untersuchten Phasen	11
	I. Die Phase LiGe	11
	II. Die Phase Li_9Ge_4	13
	1.Darstellung und Charakterisierung	13
	2.Strukturbestimmung	14
	3.Strukturbeschreibung	18
	III. Die Phase Li_7Ge_2	24
	1.Darstellung und Charakterisierung	24
	2.Strukturbestimmung	24
	3.Strukturbeschreibung	30
	IV. Die Phase $Li_9Ge_2Si_2$	35
	1.Darstellung und Charakterisierung	35
	2.Strukturbestimmung	35
E.	Diskussion	38
F.	Anhang I	48
	Experimentelle Methoden zur Darstellung und Charakterisierung der intermetallischen Phasen	48
	1.Darstellung	48
	2.Analyse	49
	3.Dichtebestimmung	49
G.	Anhang II	50
	I. Röntgenographische und rechnerische Methoden bei der Bestimmung der Kristallstrukturen	50
	1.Bestimmung der Raumgruppen	50
	2.Bestimmung der Gitterkonstanten	50
	3.Bestimmung der Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle und der röntgenographischen Dichte.	51
	4.Bestimmung der Reflexintensitäten	51
	5.Strukturbestimmung	51
	a.Ableitung der Ge-Lagen	51
	b.Verfeinerung der Ge-Lagen und Bestimmung der Lage der Li-Atome	53
	II. Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden der untersuchten Phasen	56
H.	Literaturverzeichnis	70

A. Zusammenfassung

Das von Zintl, Klemm und Busmann entwickelte Konzept zur Deutung von Strukturprinzipien in den Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den übrigen Metallen und Halbmetallen der Hauptgruppen des Periodensystems besitzt bei den Li-Element(IV)-Systemen nicht immer Gültigkeit. In dieser Arbeit sollte das noch unvollständig untersuchte Li-Ge-System nach definierten Phasen untersucht und die Struktur der gefundenen Phasen auf ihre Übereinstimmung mit dem Zintl-Klemm-Busmannschen Konzept überprüft werden. Dabei wurden folgende Phasen neu dargestellt und strukturell aufgeklärt:

1. Die Phase LiGe

Die Phase LiGe entstand bei eintägigem Erhitzen von Li und Ge im Molverhältnis 1:1 auf 750°C-800°C im Tantaltiegel mit anschließendem Abkühlen über 14 Stunden auf Zimmertemperatur. Das erhaltene mattschwarze, spröde Produkt besaß muscheligen Bruch. Kristallflächen waren nicht zu erkennen. An feuchter Luft überzog es sich rasch mit einer grauen Schicht von Hydrolysenprodukten.

Die kristallographischen Daten sind:

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I_{4_1}/a - C_{4h}^6$
Achsen (Å)	$a = 9.75 \pm 0.02$ $c = 5.78 \pm 0.01$
Dichte exp.(g/cm^3)	3.75
" röntg. "	3.85
Zahl der Formeleinheiten	16
R-Wert	0.119
Punktlagen	
16 Ge in 16(f) mit	x = 0.199 y = 0.106 z = 0.269
16 Li in 16(f) mit	x = 0.150 y = 0.100 z = 0.820

Im LiGe liegt ein Raumnetzverband aus dreibindigen Ge-Atomen vor. Dieser Verband läßt sich aus viergängigen Ge-Schrauben aufgebaut denken, die durch direkte Ge-Ge-Bindungen miteinander verknüpft sind.

2.Die Phase Li_9Ge_4

Die Phase Li_9Ge_4 entstand rein bei 48-stündigem Erhitzen von Li und Ge im Molverhältnis 9:4 auf 1000°C im Tantaltiegel. Das violettglänzende Produkt bildet plättchenförmige Kristalle aus, zeigt muscheligen Bruch und zersetzt sich an feuchter Luft.

Die kristallographischen Daten sind:

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmcm - D_{2h}^{17}
Achsen (Å)	a = 4.49 ± 0.01 b = 7.87 ± 0.02 c = 24.44 ± 0.06
Dichte exp. (g/cm^3)	2.62
" röntg. "	2.63
Zahl der Formeleinheiten	4
R - Wert	0.132

Punktlagen

8Ge	in	8f	mit y=	0.166	mit z=	0.200
8Ge		8f		0.500		0.050
8Li		8f		0.182		0.410
8Li		8f		0.500		0.184
8Li		8f		0.900		0.140
8Li		8f		0.850		0.025
4Li		4c		0.820		0.250

In der Phase Li_9Ge_4 liegen Ge_2-Hanteln vor.

3. Die Phase Li_7Ge_2

Die Phase Li_7Ge_2 entstand bei dreistündigem Erhitzen von Li und Ge im Molverhältnis 7:2 auf 1000°C im Tantaltiegel. Die grauen, metallisch-glänzenden, balkenförmigen Einkristalle zersetzen sich an feuchter Luft. Die kristallographischen Daten sind:

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmmm - D_{2h}^{19}
Achsen (Å)	a = 9.24 ± 0.02 b = 13.21 ± 0.02 c = 4.63 ± 0.01
Dichte exp. (g/cm^3)	2.25
" röntg. "	2.28
Zahl der Formeleinheiten	4
R - Wert	0.116

Punktlagen

4Ge		4i		0.000		0.314		0.000
4Ge		4h		0.142		0.000		0.500
2Li		2a		0.000		0.000		0.000
2Li		2c		0.500		0.000		0.500
4Li	in	4g	mit x=	0.340	mit y=	0.000	mit z=	0.000
4Li		4j		0.000		0.180		0.500
8Li		8p		0.181		0.159		0.000
8Li		8q		0.319		0.149		0.500

In der Phase Li_7Ge_2 liegen isolierte Germaniumatome neben Ge_2-Hanteln vor.

4.Die Phase $Li_9Ge_2Si_2$

Bei der Untersuchung der Stabilität der Li_9Ge_4- und Li_2Si- Gitter gegen Austausch Ge ↔ Si bzw. Si ↔ Ge wurde eine ternäre Phase $Li_9Ge_2Si_2$ gefaßt. Sie entstand bei zehnstündigem Erhitzen von Li, Ge und Si im Molverhältnis 9:2:2 auf 1000°C im Tantaltiegel. Das Produkt ist wie Li_9Ge_4 und Li_2Si violett und zersetzt sich an feuchter Luft.

Die kristallographischen Daten sind:

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmcm - D_{2h}^{17}
Achsen (Å)	a = 4.47 ± 0.01 b = 7.72 ± 0.02 c = 23.94 ± 0.04
Dichte exp. (g/cm^3)	2.05
" röntg. "	2.12
Zahl der Formeleinheiten	4
R - Wert	0.117

Punktlagen

8Ge	in	8(f)	mit y=	0.166	mit z=	0.200
8Ge		8(f)		0.500		0.049
8Li		8(f)		0.182		0.410
8Li		8(f)		0.500		0.184
8Li		8(f)		0.900		0.140
8Li		8(f)		0.850		0.025
4Li		8(c)		0.820		0.250

$Li_9Ge_2Si_2$ ist isotyp mit Li_9Ge_4, wobei die Ge-und-Si-Atome statistisch auf die Plätze der Ge-Atome im Li_9Ge_4 verteilt sind.

Von den oben beschriebenen Phasen sind LiGe und Li_7Ge_2 mit dem ionischen Konzept von Zintl-Klemm-Busmann in Einklang, während Li_9Ge_4 (entsprechend auch die isotype Phase $Li_9Si_2Ge_2$) davon abweicht.

Im Falle des LiGe ergibt sich für die Germaniumatome eine Formalladung von -1. Der Isosterie zu den Elementen der V. Hauptgruppe entsprechend treten sie dreibindig auf.

Im Li_7Ge_2 erhalten die Germaniumatome eine mittlere Formalladung von -3.5, auf ganzzahlige Werte aufgeteilt (25) -3 und -4. Wie die Elemente der VII. bzw. VIII. Hauptgruppe treten sie einbindig (Ge_2-Hanteln) bzw. nullbindig (isolierte Ge-Atome) auf.

Nach dem ionischen Konzept errechnet sich im Li_9Ge_4 für die Ge-Atome eine Formalladung von -2.25 bzw. -2 und -3. Danach sollten zwei- und einbindige Ge-Atome auftreten, während tatsächlich nur einbindige Ge-Atome (Ge_2-Hanteln) gefunden wurden.

Die durch frühere Strukturuntersuchungen gesicherten Phasen $Li_{22}Ge_5$ und $Li_{15}Ge_4$ kristallisieren in typisch metallischen Gittern und lassen sich nicht mehr in das Konzept von Zintl, Klemm und Busmann einordnen. Das streng auf einen ionischen Bindungscharakter ausgerichtete Konzept reicht zu einer umfassenden Deutung aller aufgefundenen Verbindungen nicht aus.

B.Problemstellung

Bei der Diskussion der chemischen Bindung geht man im allgemeinen von drei idealisierten Grenzformen - der Atombindung, der Ionenbindung und der Metallbindung - aus. Diese idealen Grenzformen sind aber in den chemischen Verbindungen nicht verwirklicht. Es liegen - mehr oder weniger ausgeprägt - Übergänge zwischen diesen Grenzformen vor. Am wenigsten ist bisher der Übergang von der Metall- zur Ionenbindung untersucht worden, der vor allem bei den Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den anderen Hauptgruppenmetallen bzw. Halbmetallen beobachtet wird.

Aufbauend auf die Zintl'sche Deutung des NaTl - Gitters (1) haben in den letzten Jahren Klemm und Busmann ein Konzept (2) entwickelt, das die Strukturprinzipien in diesen Verbindungen zu deuten gestattet. Nach diesem Konzept geben die unedlen Metalle Elektronen an den elektronegativen Legierungspartner, den Anionenbildner, ab. Mit der damit erreichten Außenelektronenkonzentration wird ein Anionenteilgitter ausgebildet, das dem Gitter eines Elements mit der gleichen Außenelektronenkonzentration entspricht. In der Tab. 1 ist eine Auswahl solcher Verbindungen zusammengestellt.

Tab. 1 Einige Beispiele für das Konzept von Zintl, Klemm und Busmann

Verbindung	Anion nach der Bruttoformel	Entsprechend Element der	Struktur des Anions	Zahl der Bindungen im Anion
NaTl	Tl^-	4.Gr.	Diamant	4
CaC_2	C^-	5.Gr.	Hantel wie N_2	3
NaSi	Si^-	5.Gr.	Tetraeder wie P_4	3
NaPb	Pb^-	5.Gr.	Tetraeder wie P_4	3

Tab. 1: Fortsetzung

Verbindung	Anion nach der Bruttoformel	Entsprechend Element der	Struktur des Anions	Zahl der Bindungen im Anion
$CaSi_2$	Si^-	5.Gr.	gewellte Schicht ~ As	3
CaSn	Sn^{--}	6.Gr.	gewellte Ketten	2
LiAs	As^-	6.Gr.	Schrauben-kette ~ Se	2
Na_2O_2	O^-	7.Gr.	Hantel wie	1
CaO_2	O^-	7.Gr.	Cl_2	1
Mg_2Sn	Sn^{4-}	8.Gr.	isoliert	0
Na_3As	As^{3-}	8.Gr.	isoliert	0
K_2O	O^{--}	8.Gr.	isoliert	0

Treten gebrochene Formalladungen auf, so sind diese nach A.Weiß und H.Schäfer (25) auf die nächstliegenden ganzzahligen Werte aufzuteilen. In der Tab. 2 sind einige Beispiele zusammengestellt.

Tab. 2 Einige Beispiele für Silicide mit gebrochener Formalladung

Verbindung	Formal-ladung	Entsprechend Element der	Struktur des Anions
Li_7Si_2 (3) ≙ ($2Li_4Si + Li_6Si_2$)	$Si^{3.5-}$	7. u. 8.Gr.	"isolierte" Si-Atome und Si_2-Hanteln (Cl_2-Hanteln)
Ca_5Si_3 (4) ≙ ($Ca_2Si + Ca_3Si_2$)	$Si^{3.5-}$	7. u. 8.Gr.	
Ba_3Si_4 (5) ≙ ($BaSi_2 + 2BaSi$)	$Si^{1.5-}$	5. u. 6.Gr.	isolierte Si_4-Baueinheit gebildet aus zwei - und dreibindigen Si-Atomen

Tab. 2: Fortsetzung

Verbindung	Formal-ladung	Entsprechend Element der	Struktur des Anions
Sr_3Si_4(6) ≙ ($SrSi_2$ + 2SrSi)	$Si^{1.5-}$	5. u. 6.Gr.	eindimensionales planes Sechseckband gebildet aus zwei - und - drei-bindigen Si-Atomen

Mit diesem so erweiterten Konzept läßt sich der größte Teil der in diesem System gefundenen Verbindungen deuten. Unter den Ausnahmen hiervon finden sich besonders Li-Element(IV)-Verbindungen. In der Tab. 3 sind die bisher bekannten Verbindungen in den Li-Element(IV)-Systemen zusammengestellt.

Tab. 3 Die bisher bekannten Verbindungen des Lithiums mit den Elementen der IV. Hauptgruppe

Verbindung	Formalladung	Bauprinzip
Li_2Si(7)	Si^{2-}	Si_2-Hanteln
$Li_{10}Si_3$(8)	$Si^{3.33-}$	isolierte Si-Atome
Li_7Si_2(2)	$Si^{3.5-}$	Si_2-Hanteln und isolierte Si-Atome
$Li_{22}Si_5$(9)	$Si^{4.4-}$	β-Messingtyp (verzerrt)
LiGe(10)	Ge^{-}	verzerrter NaTl-Typ ?
Li_3Ge(11)	Ge^{3-}	?
$Li_{15}Ge_4$(12)	$Ge^{3.75-}$	$Cu_{15}Si_4$-Typ
$Li_{22}Ge_5$(12)	$Ge^{4.4-}$	β-Messingtyp (verzerrt)
Li_2Sn_5(13)	$Sn^{0.4-}$	Mn_2Hg_5-Typ
LiSn(14)	Sn^{-}	?
Li_2Sn(15)	Sn^{2-}	?

Tab. 3: Fortsetzung

Verbindung	Formalladung	Bauprinzip
Li_5Sn_2(14)	$Sn^{2.5-}$	?
Li_7Sn_2(14)	$Sn^{3.5-}$	?
$Li_{22}Sn_5$(16)	$Sn^{4.4-}$	β-Messingtyp
LiPb(17)	Pb^-	CsCl-Typ
Li_8Pb_3(17)	$Pb^{2.66-}$	Li-Metallgitter
Li_3Pb(17)	Pb^{3-}	BiF_3-Typ
$Li_{10}Pb_3$(18)	$Pb^{3.333-}$	γ-Messingtyp
Li_7Pb_2(19)	$Pb^{3.5-}$	Na_3As-Typ
$Li_{22}Pb_5$(20)	$Pb^{4.4-}$	β-Messingtyp

In dieser Tabelle sind nach ihren Bauprinzipien die Phasen Li_2Si und Li_7Si_2 in Einklang mit der Zintl-Klemm-Busmann-Regel. Andere wie z.B. $Li_{10}Si_3$, $Li_{22}Si_5$ und $Li_{22}Ge_5$ lassen sich sowohl hinsichtlich ihrer Struktur wie der VEK (Valenzelektronenkonzentration) den Hume-Rothery-Phasen zuordnen, also intermetallischen Phasen, für die man einen weitgehend metallischen Bindungszustand annimmt. Wieder andere gehen strukturell anderen typisch metallischen Gittern analog (z.B. $Li_3Pb \mathrel{\hat{=}} Fe_3Si$, $Li_{15}Ge_4 \mathrel{\hat{=}} Cu_{15}Si_4$). Von den Strukturprinzipien her scheinen daher diese Li-Element(IV)-Verbindungen in besonderem Maße dem Wechselspiel ionischer bzw. metallischer Bindungskräfte zu unterliegen. Ihre Untersuchung ist daher besonders interessant.

Diese Arbeit wurde mit dem Ziel begonnen, als Beitrag zu diesem Fragenkomplex das nur mangelhaft untersuchte Li-Ge-System bezüglich Phasen definierter Stöchiometrie zu untersuchen und ihre Struktur aufzuklären.

C.Literaturübersicht

Die im Li-Ge-System bei Beginn der Arbeit bekannten Phasen sind in Tab. 4 mit ihren kristallographischen Daten zusammengefaßt.

Tab. 4 Kristallographische Daten der bisher bekannten Lithiumgermanide

Verbindung	kristallographische Daten			
LiGe (10)	tetragonal	I_4 md-C_{4v}^{11}	a = 4.38 Å	b = 5.8 Å
Li_3Ge (11)	nicht bekannt			
$Li_{15}Ge_4$ (12)	kubisch	$I\bar{4}3d$ - T_d^6	a = 10.781 Å	
$Li_{22}Ge_5$ (13)	kubisch	F23 - T_2	a = 18.87 Å	

$Li_{22}Ge_5$ ist isotyp mit $Li_{22}Si_5$, $Li_{22}Sn_5$ und $Li_{22}Pb_5$. Diese Verbindungen kristallisieren analog dem β-Messingtyp, wobei die Achsen allerdings versechsfacht und die Atome aus ihren idealen Lagen ausgerückt sind. Auch bezüglich der Valenzelektronenkonzentration gehören sie zu den Hume-Rothery-Phasen. Das Verhältnis der Zahl der Valenzelektronen zur Zahl der Atome errechnet sich zu 21:13.5, es liegt also in dem geforderten Bereich (21:13). $Li_{15}Ge_4$ ist isotyp mit $Cu_{15}Si_4$ (21). Nach P.I. Fedorov und V.A. Molochko existiert auch eine Phase Li_3Ge, die jedoch noch nicht kristallographisch untersucht worden ist. G. Oleksiv beschrieb eine Phase LiGe, die in einem verzerrten NaTl-Gitter kristallisieren soll.

D.Die untersuchten Phasen

I.Die Phase LiGe

Darstellung und Charakterisierung

Zur Darstellung von LiGe wurde ein stöchiometrisches Gemenge der Elemente 24 Stunden bei 750°C-800°C in einem Tantaltiegel erhitzt, dann im Verlauf von 14 Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt. Der einheitlich erscheinende Regulus besaß ein mattschwarzes Aussehen, war spröde und zeigte muscheligen Bruch. Kristallformen waren nicht zu erkennen.

An feuchter Luft überzieht sich das LiGe bald mit einer grauen Schicht von Hydrolysenprodukten. Es reagiert heftig mit Wasser, wobei ein schleimiger dunkler Niederschlag entsteht. Die Analyse von Regulusbruchstücken ergab folgende Werte: Li = 8.57 Gew.% (theor. 8.68 Gew.%), Ge = 91.43 Gew.% (theor. 91.32 Gew.%) (aus der Differenz zur Einwaage).

Einige ausgelesene Regulusbruchstücke erwiesen sich röntgenographisch als Einkristalle. Von diesen wurden Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen angefertigt. Danach liegt die Lauesymmetrie $\frac{4}{m}$ vor. Die Achsen ergaben sich zu:

$a = 9.75 \pm 0.02$ Å, $c = 5.78 \pm 0.02$ Å, $c/a = 0.593$

Mit den Auslöschungsbedingungen

Reflexe (hkl) nur vorhanden für $h+k+l = 2n$

Reflexe (hk0) nur vorhanden für $h,(k) = 2n$

Reflexe (00l) nur vorhanden für $l = 4n$

ergibt sich die Raumgruppe zu: $I_{4_1}/a\text{-}C_{4h}^6$

Die Dichte wurde nach der Pyknometermethode zu 3.75/cm^3 bestimmt. Daraus errechnen sich 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kristallstruktur der Phase LiGe wurde von E.Menges und H.Schäfer aufgeklärt. Im folgenden sind ihre kristallographischen Daten zusammengestellt. Eine Darstellung der Struktur ist in Abb.1 wiedergegeben.

Tab. 5 Kristallographische Daten der Phase LiGe

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I_{4_1}/a - C_{4h}^6$
Achsen (Å)	a = 9.75 Å ± 0.02 Å c = 5.78 Å ± 0.02 Å
V_{Ez}	549.37 Å^3
Dichte exp. (g/cm^3)	3.75
" röntg. "	3.85
Zahl der Formeleinheiten	16
Punktlagen	
16 Ge in 16(f) mit x = 0.199 y = 0.106 z = 0.269	
16 Li in 16(f) mit x = 0.150 y = 0.100 z = 0.820	
R-Wert: 0.119	

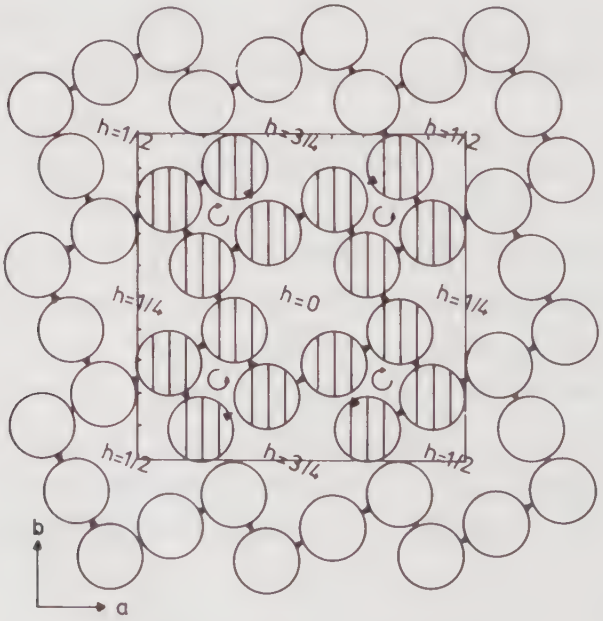


Abb.1: LiGe, Projektion parallel zur z-Achse

II. Die Phase Li_9Ge_4

1. Darstellung und Charakterisierung

Zur Darstellung von Li_9Ge_4 wurde ein stöchiometrisches Gemenge der Elemente 48 Stunden bei 1000°C im Tantaltiegel geschmolzen, dann über 14 Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Verbindung kristallisiert in violett glänzenden Plättchen, die muscheligen Bruch zeigen. Li_9Ge_4 überzieht sich an feuchter Luft mit grauen Hydrolysenprodukten.

Die Analyse ausgelesener Einkristalle ergab folgende Werte:

Li = 17.6 Gew.% (theor. 17.5 Gew.%), Ge = 82.4 Gew.% (aus der Differenz) (theor. 82.5 Gew.%)

Von ausgelesenen Einkristallen wurden Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen angefertigt. Das reziproke Gitter zeigte die Lauesymmetrie $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$.

Die Achsen ergaben sich zu:

$a = 4.49\ \text{Å} \pm 0.01$, $b = 7.87\ \text{Å} \pm 0.02$, $c = 24.44\ \text{Å} \pm 0.06$

Es wurden folgende Auslöschungsbedingungen gefunden:

Reflexe (hkl) nur vorhanden für $h + k = 2n$

Reflexe (h0l) nur vorhanden für $l = 4n$ ($l = 2n$)

Damit kommen folgende Raumgruppen in Frage:

$Cmc2_1 - C_{2v}^{12}$ oder $Cmcm - D_{2h}^{17}$

Die Dichte ausgelesener Einkristalle ergab sich nach der Schwebemethode in einem Toluol - Bromoformgemisch zu: 2.62 g/cm^3 (röntg. d = 2.63 g/cm^3). Danach lassen sich 4 Formeleinheiten für die Elementarzelle berechnen. Es müssen also 16 Germaniumatome und 36 Lithiumatome in der Elementarzelle lokalisiert werden.

2. Strukturbestimmung

Zur Ableitung der Ge-Parameter wurde zunächst eine Pattersonprojektion auf die v,w-Ebene gerechnet. Nach den Auslöschungsbedingungen sind zwei Raumgruppen möglich: Cmcm - D_{2h}^{17} und $Cmc2_1$ - C_{2v}^{12}. Zunächst wurde die höher symmetrische zur Diskussion der Struktur herangezogen. Die Besetzung der Punktlagen 16h, 8g, 8e und 8d kann von vornherein ausgeschlossen werden. Diese Lagen fordern nämlich in der Zelle in Richtung der a-Achse zwei Germaniumatome übereinander, was aber infolge der kurzen Identität in dieser Richtung nicht möglich ist. Eine Besetzung der vierzähligen Lagen 4a bis 4c würde auf der (v,w = 0.5)-Geraden stärkere Maxima erwarten lassen als tatsächlich vorhanden sind. Aus diesen Gründen schien die zweimalige Besetzung der Punktlage 8f durch die Ge-Atome plausibel.

Die Lage 8f fordert außer dem Nullpunktmaximum folgende Kombinationen v,w:

(2y ,2z),(0, 2z-0.5) , (2y ,0.5) (nebst Symmetrieäquivalenten). Das Maximum mit 2y =0, 2z =0.100 entspricht genau einem Ge - Ge - Bindungsabstand. In Analogie zum Li_2Si könnte es sich auch hier um den der Si_2-Hantel entsprechenden Ge - Ge - Abstand handeln. Da dieses Maximum sehr hoch ausfällt und sonst kein anderes in vergleichbarem Abstand in der Pattersonprojektion beobachtet wird, wurde daraus geschlossen, daß mehrere in Länge und Richtung gleiche Vektoren darauf fallen. Bei Vorlage von Ge_2-Hanteln sollten diese also parallel im Raum liegen. Ausgehend von dieser Konzeption eines Strukturbildes gelang es, die Pattersonprojektion mit folgenden Parametern für das Germanium zu deuten:

Tab. 6 Vorläufige Parameter der Germaniumlagen

8Ge in 8f mit	y = 0.17	z = 0.21
8Ge in 8f mit	y = 0.50	z = 0.45

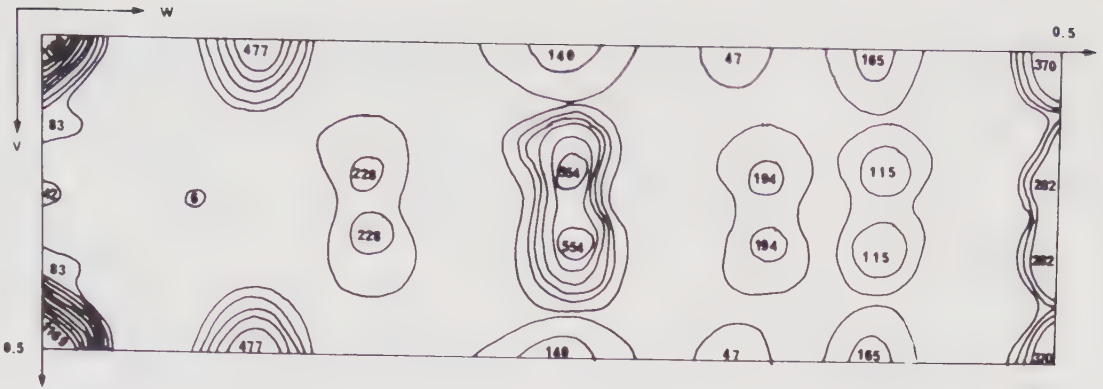


Abb.2: Pattersonprojektion von Li_9Ge_4 in die y,w-Ebene

(Niveaulinien im Abstand von 100 relativen Einheiten.
Die Peakhöhen sind jeweils eingetragen.)

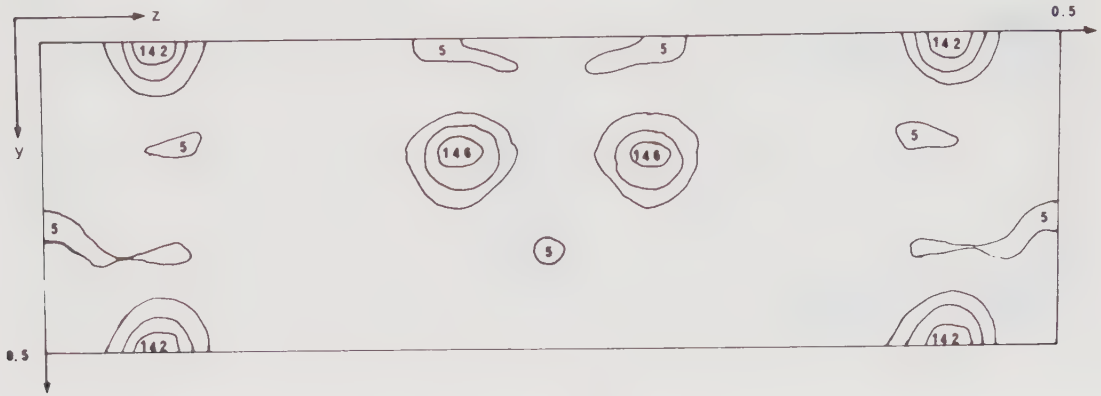


Abb.3: Fourierprojektion von Li_9Ge_4 in die y,z-Ebene

(Niveaulinien im Abstand von 50 relativen Einheiten.
Die Peakhöhen sind jeweils eingetragen.)

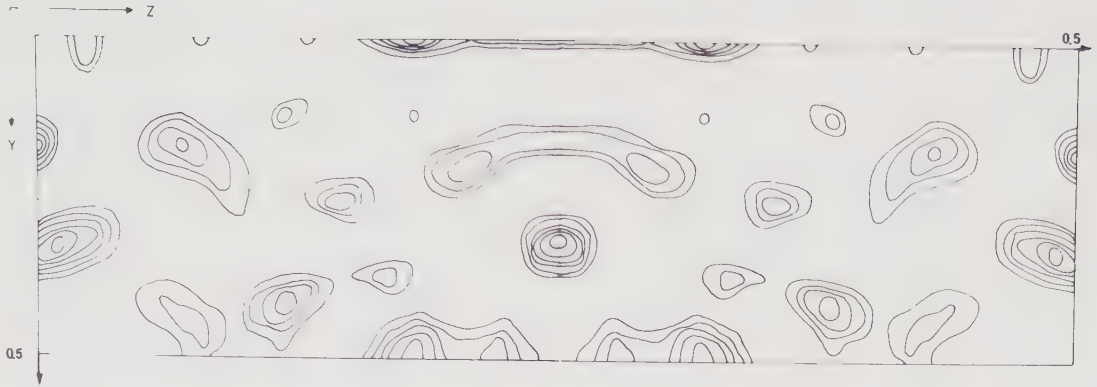


Abb.4: Differenzfourierprojektion von Li_9Ge_4 in die y,z-Ebene
(Ge-Anteil abgezogen)

(Niveaulinien im Abstand von einer relativen Einheit.)

Mit Hilfe von Fouriersynthesen wurden die Germaniumparameter verfeinert. Die Lage der Lithiumatome ergab sich aus räumlichen Überlegungen und in Übereinstimmung mit Differenzfouriersynthesen. Über trial-and-error-Zyklen wurden die Parameter dann endgültig festgelegt.

Die kristallographischen Daten sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Als R-Werte ergaben sich: Okl = 0.134, 1kl = 0.135, 2kl = 0.128

Tab. 7 Kristallographische Daten der Phase Li_9Ge_4

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmcm - D_{2h}^{17}
Achsen (Å)	a = 4.49 Å ± 0.01 b = 7,87 Å ± 0.02 c =24.44 Å ± 0.06
V_{Ez}	861.3 $Å^3$
Dichte exp. (g/cm^3)	2.62
" röntg. "	2.63
Zahl der Formeleinheiten	4

Punktlagen

8Ge		8f		0.166		0.200
8Ge		8f		0.500		0.050
8Li		8f		0.182		0.410
8Li	in	8f	mit y=	0.500	mit z=	0.184
8Li		8f		0.900		0.140
8Li		8f		0.850		0.025
4Li		4c		0.820		0.250

3. Strukturbeschreibung

Die wesentlichen Bauelemente dieser Struktur sind parallel im Raum liegende Ge-Ge-Hanteln. Der Ge-Ge-Abstand in den Hanteln beträgt jeweils 2.44Å.

Entsprechend den beiden Germaniumlagen existieren zwei verschiedenartige Koordinationspolyeder um die Germaniumatome. Da alle Atome den speziellen x-Parameter 0 oder 0.5 haben, sind die Polyeder aus den Schnittzeichnungen (Abb. 5-6) gut abzulesen. Danach hat das Ge-Atom mit dem Parameter y = 0.166 und z = 0.200 in der gleichen Ebene neben einem weiteren Ge-Atom 4 Li-Atome als Nachbarn. In den Ebenen darunter oder darüber hat es jeweils 3 Li-Nachbarn, insgesamt also 11 Nachbarn. Dem zweiten Ge-Atom mit den Parametern y = 0.500 und z = 0.050 sind in der gleichen Schnittebene neben einem Ge-Atom 4 Li-Atome benachbart. In den Ebenen darunter oder darüber zählt man jeweils 4 Li-Nachbarn, also insgesamt 13 Nachbarn. Entsprechend der fünf Li-Lagen sind fünf verschiedene Koordinationspolyeder um die Li-Atome zu beobachten. Davon haben die Li-Atome mit den Parametern y = 0.182, z = 0.410, y = 0.500, z = 0.184 in der gleichen Schnittebene jeweils 4 Li-Atome und 2 Ge-Atome als Nachbarn, in den Ebenen darunter oder darüber jeweils 3 Li-Atome und 1 Ge-Atom. Die drei Li-Atome mit den Parametern y = 0.900, z = 0.140, y = 0.850, z = 0.025, y = 0.820, z = 0.250 haben in der gleichen Schnittebene 4 Li-Atome und 2 Ge-Atome, in den Ebenen darunter oder darüber jeweils 2 Li-Atome und 2 Ge-Atome als nächste Nachbarn. Insgesamt haben also alle 5 Li-Atome 14 Nachbarn. Die Atomabstände sind in Abb. 7 - 13 zusammengestellt.

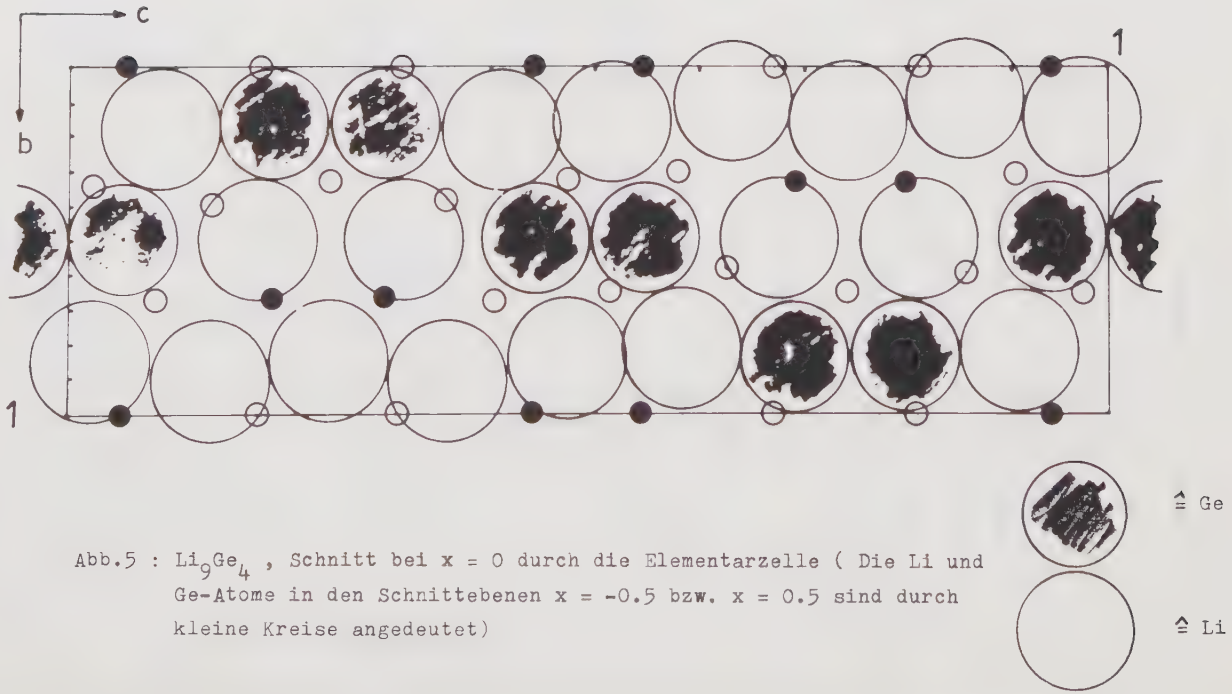


Abb.5 : Li_9Ge_4 , Schnitt bei x = 0 durch die Elementarzelle (Die Li und Ge-Atome in den Schnittebenen x = -0.5 bzw. x = 0.5 sind durch kleine Kreise angedeutet)

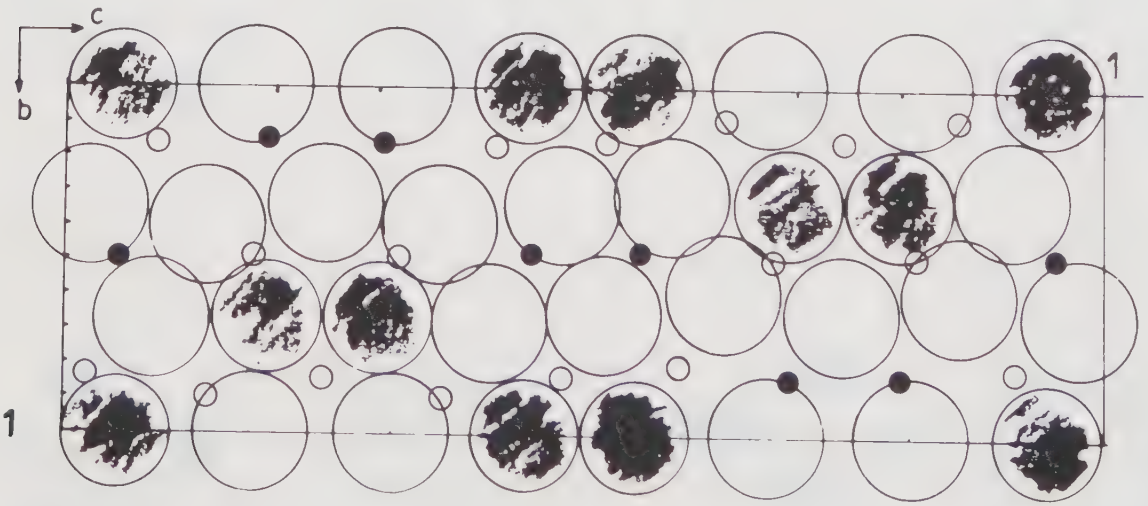


Abb.6 : Li_9Ge_4 , Schnitt bei x = 0.5 durch die Elementarzelle (Die Li und Ge-Atome in den Schnittebenen x = 0 bzw. x = 1 sind durch kleine Kreise angedeutet)

Li_9Ge_4

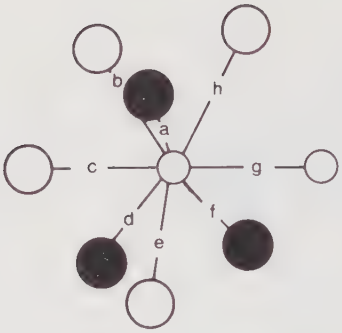


Abb.7 : Koordinationspolyeder um die Ge-Atome auf der Lage 8f mit y = 0.166, z = 0.200

a=2.71 Å, b=2.61 Å
c=2.60 Å, d=3.11 Å
e=2.60 Å, f=3.01 Å
g=2.44 Å, h=3.05 Å

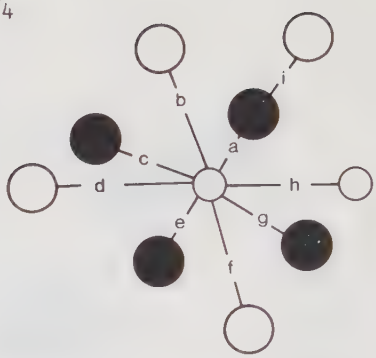


Abb.8 : Koordinationspolyeder um die Ge-Atome auf der Lage 8f mit y = 0.500, z = 0.050

a=2.77 Å, b=2.70 Å
c=3.30 Å, d=3.17 Å
e=2.76 Å, f=2.80 Å
g=2.96 Å, h=2.44 Å
i=3.32 Å

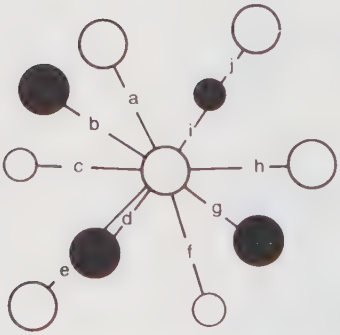


Abb.9 : Koordinationspolyeder um die Li-Atome auf der Lage 8f mit y = 0.182, z = 0.410

a=2.60 Å, b=3.59 Å
c=2.70 Å, d=3.10 Å
e=3.40 Å, f=2.60 Å
g=3.00 Å, h=2.65 Å
i=2.76 Å, j=3.10 Å

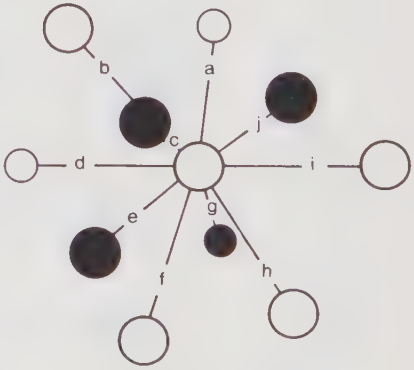


Abb.10 : Koordinationspolyeder um die Li-Atome auf der Lage 8f mit y = 0.500, z = 0.184

a=2.60 Å, b=3.50 Å
c=2.60 Å, d=3.26 Å
e=3.37 Å, f=3.30 Å
g=2.72 Å, h=3.20 Å
i=3.32 Å, j=3.08 Å

Li_9Ge_4

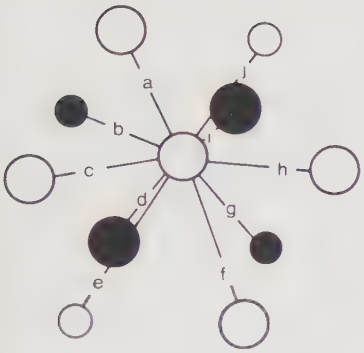


Abb.11 : Koordinationspolyeder um die Li-Atome auf der Lage 8f mit y = 0.900, z = 0.140

a=2.60 Å, b=3,32 Å
c=2.81 Å, d=3.08 Å
e=3.70 Å, f=3.30 Å
g=3.32 Å, h=2.75 Å
i=2.75 Å, j=2.61 Å

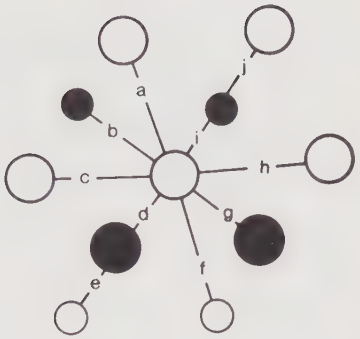


Abb.12 : Koordinationspolyeder um die Li-Atome auf der Lage 8f mit y = 0.850, z = 0.025

a=2.88 Å, b=2.96 Å
c=2.65 Å, d=2.88 Å
e=3.32 Å, f=2.80 Å
g=3.00 Å, h=2.81 Å
i=2.77 Å, j=3.10 Å

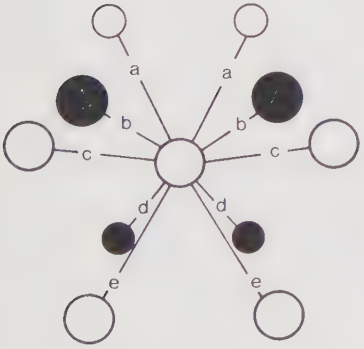
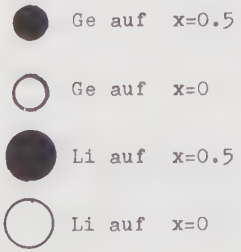


Abb.13 : Koordinationspolyeder um die Li-Atome auf der Lage 4c mit y = 0.820, z = 0.250

a=3.01 Å, b=3.08 Å
c=2.75 Å, d=2.95 Å
e=3.20 Å



III. Die Phase Li_7Ge_2

1. Darstellung und Charakterisierung

Zur Darstellung von Li_7Ge_2 wurde ein stöchiometrisches Gemenge der Elemente im Tantaltiegel auf 1000°C erhitzt, 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und über 14 Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt. Der einheitlich erscheinende Regulus bestand zum größten Teil aus balkenförmigen, silberglänzenden Kristallen, die bis zu 3 mm lang waren. Li_7Ge_2 zersetzt sich langsam an feuchter Luft, rascher in Wasser unter Bildung von dunklen Hydrolysenprodukten. Die Analyse von Einkristallen ergab:
Li = 24.8 Gew.% (theor. 24.9 Gew.%), Ge = 75.2 Gew.% (aus der Differenz) (theor. 75.1 Gew.%).

Zur kristallographischen Charakterisierung wurden Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen angefertigt. Das reziproke Gitter zeigt die Lauesymmetrie mmm. Die Achsen ergaben sich zu:

$a = 9.24 \pm 0.02$ Å, $b = 13.21 \pm 0.02$ Å, $c = 4.63 \pm 0.01$ Å

Als Interferenzbedingung wurde gefunden:

Reflexe (hkl) nur vorhanden für $h + k = 2n$

Damit sind folgende Raumgruppen möglich: C222 - D_2^6 , Cmm2 - C_{2v}^{11} , Amm2 - C_{2v}^{14} und Cmmm - D_{2h}^{19} .

Die Dichtebestimmung an Einkristallen nach der Schwebemethode ergab: 2.25 g/cm³ (röntg. 2.28 g/cm³). Danach errechnen sich 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Es müssen also 8 Ge-Atome und 28 Li-Atome in der Elementarzelle lokalisiert werden.

2. Strukturbestimmung

Zur Bestimmung der Ge-Lagen wurde zunächst die höher symmetrische Raumgruppe Cmmm - D_{2h}^{19} herangezogen. Die achtzähligen Lagen 8m, 8n, 8o würden fordern, daß innerhalb der Elementarzelle in c-Richtung zwei Ge-Atome übereinander liegen. Dies ist auf Grund der kurzen c-Achse nicht möglich,

Abb.14 : Pattersonprojektion von Li_7Ge_2 in die u,v-Ebene
(Niveaulinien im Abstand von 500 relativen Einheiten.
Die Peakhöhen sind jeweils eingetragen.)

so daß eine Besetzung dieser Lagen ausgeschlossen werden kann. Weiterhin kommt eine Besetzung der Lagen 8p oder 8q nicht in Frage, da sonst alle 8 Ge-Atome den gleichen z-Parameter haben müßten. Wegen des relativ geringen Streubeitrages der Li-Atome gegenüber den Ge-Atomen sollte dann der Gang der Intensitäten bei den hk0 - und hk1 Reflexen sehr ähnlich sein. Dies ist aber nicht der Fall. Da bei (u = 0, v = 0.5) und (u = 0.5, v = 0) nur relativ niedrige Maxima auftreten, können die speziellen Punktlagen 2a-2d und 4e und 4f nicht besetzt sein. Somit verbleiben nur die Punktlagen 4g-4j.

4g: x 0 0, $\bar{x}$ 0 0

4h: x 0 1/2, $\bar{x}$ 0 1/2 (000, 1/2 1/2 0)

4i: 0 y 0 , 0 $\bar{y}$ 1/2

4j: 0 y 1/2 , 0 $\bar{y}$ 1/2

Eine gleichzeitige Besetzung der Punktlagen 4g und 4i oder 4h und 4j ist aus denselben Gründen nicht möglich, wie sie oben bei den Punktlagen 8p und 8q erörtert wurde. Ebenso ist die gleichzeitige Besetzung der Punktlagen 4g und 4h oder 4i und 4j auszuschließen. In diesen Fällen sollten nämlich die ausgeprägtesten Pattersonmaxima auf den Geraden v=0 und v=0.5 bzw. u=0 und u=0.5 auftreten. Dieselben Gründe sprechen auch gegen eine doppelte Besetzung der einzelnen vierzähligen Punktlagen. Somit bleiben prinzipiell nur noch zwei Möglichkeiten übrig, eine Kombination der Punktlagen 4g und 4j oder 4h und 4i. Diese beiden Möglichkeiten unterscheiden sich nur in der Wahl des Ursprungs der Elementarzelle. Zur weiteren Diskussion wurde die Kombination der Punktlagen 4h und 4i herangezogen. Die Punktlage 4h fordert außer dem Nullpunktsmaximum ein weiteres Maximum für

(u,v) = (2x,0) (nebst Symmetrieäquivalenten)

Hierfür bietet sich das starke Pattersonmaximum bei u = 0.28 bzw. bei 0.72 an. Damit errechnet sich ein x zu 0.14 bzw. 0.36. Bei der weiteren

Diskussion wurde mit dem Wert 0.14 gerechnet.

Die Punktlage 4i fordert ein Maximum für

$$(u,v) = (0,2y) \quad \text{(nebst Symmetrieäquivalenten)}$$

Hierfür bietet sich das Pattersonmaximum bei v = 0.36 bzw. 0.64 an (Abb.14). Damit wären für y die Werte 0.18 bzw. 0.32 möglich. Für diese beiden Werte berechnen sich die Interkombinationsvektoren zwischen den Lagen 4h und 4i zu:

y = 0.18:	(u,v)	= 0.14,-0.18
	(u,v)	= -0.14, 0.18
y = 0.32:	(u,v)	= 0.14,-0.32
	(u,v)	= -0.14, 0.32

Nur im zweiten Fall (y = 0.32) tritt an den berechneten Stellen ein hohes Maximum auf, wie es für einen Ge-Ge-Vektor zu erwarten ist. Damit ergibt sich als Teilmodell für die Ge-Atome

4 Ge in 4h mit x = 0.14

4 Ge in 4i mit y = 0.32

Mit diesen Ge-Lagen errechnete sich ein R-Wert von 0.22. Über Fouriersynthesen wurde die Lage der Ge-Atome optimiert. Die Lage der Li-Atome wurde mit Hilfe von Differenzfouriersynthesen (Abb.16) und in Übereinstimmung mit räumlichen Überlegungen bestimmt. Über trial-and-error-Zyklen wurden die Parameter endgültig festgelegt.

Die R-Werte betrugen:

hk0 = 0.116, hk1 = 0.112, hk2 = 0.111

Temperatur- und Absorptionseinflüsse wurden nicht berücksichtigt. Die kristallographischen Daten der Phase Li_7Ge_2 sind in der Tab. 8 zusammengestellt.

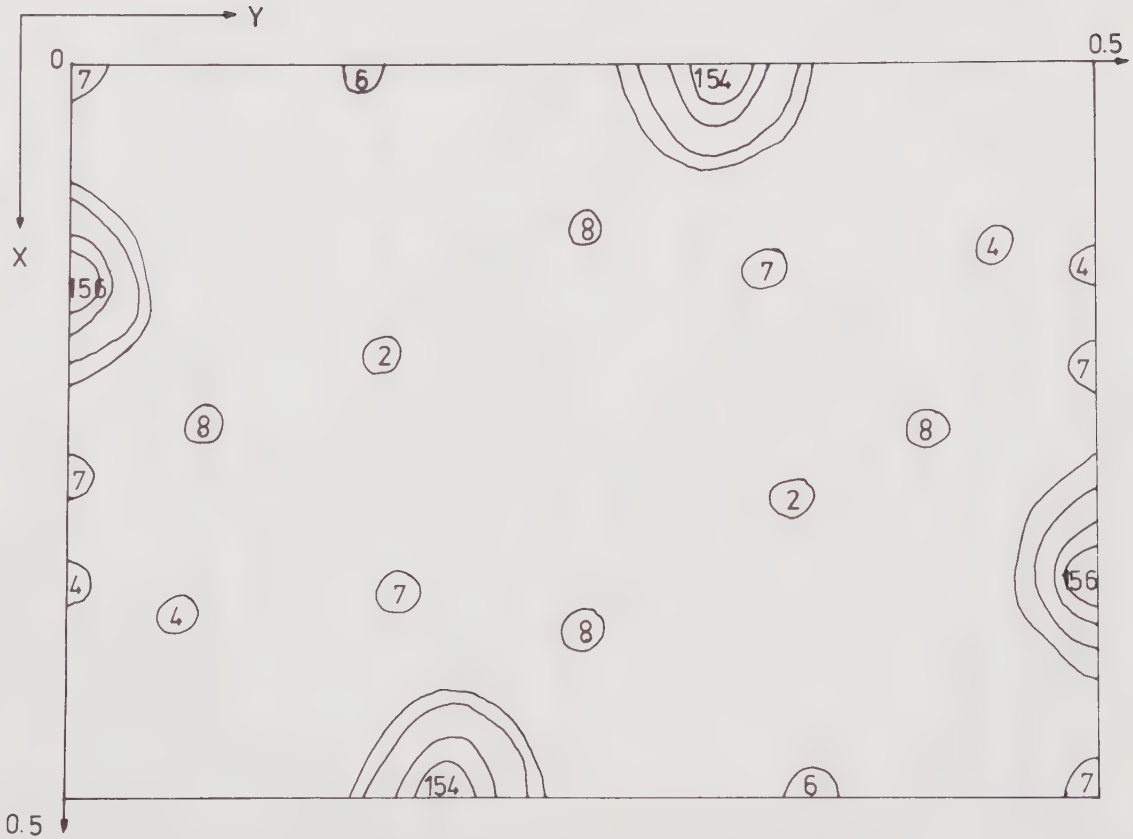


Abb.15 : Fourierprojektion von Li_7Ge_2 in die x,y-Ebene
(Niveaulinien im Abstand von 50 relativen Einheiten.
Die Peakhöhen sind jeweils eingetragen.)

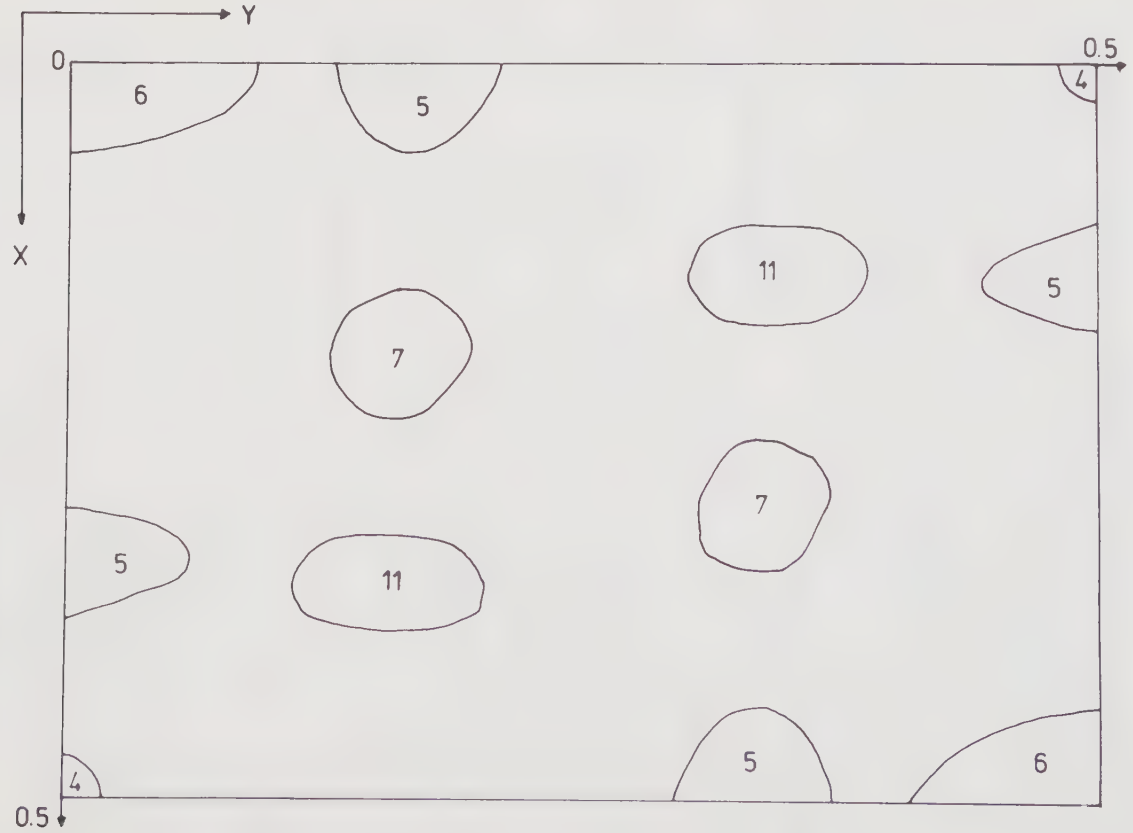


Abb.16 : Differenzfourierprojektion von Li_7Ge_2 in die x,y-Ebene
(Ge-Anteil abgezogen.Die Peakhöhen sind jeweils eingetragen.)

Tab. 8 Kristallographische Daten der Phase Li_7Ge_2

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmmm - D_{2h}^{19}
Achsen (Å)	a = 9.24 ± 0.02 Å b = 13.21 ± 0.02 Å c = 4.63 ± 0.02 Å
V_{Ez}	565.1 $Å^3$
Dichte exp. (g/cm^3)	2.25
" röntg. "	2.28
Zahl der Formeleinheiten	4

Punktlagen

4Ge	in	4i	mit x=	0.000	mit y=	0.314	mit z=	0.000
4Ge		4h		0.142		0.000		0.500
2Li		2a		0.000		0.000		0.000
2Li		2c		0.500		0.000		0.500
4Li		4g		0.340		0.000		0.000
4Li		4j		0.000		0.180		0.500
8Li		8p		0.181		0.159		0.000
8Li		8q		0.319		0.149		0.500

3. Strukturbeschreibung

Im Li_7Ge_2 treten Ge_2-Hanteln und isolierte Ge-Atome auf. Der Abstand der Ge-Atome in der Hantel beträgt 2.56 Å. Die beiden Punktlagen des Germaniums bedingen zwei Koordinationspolyeder um die Germaniumatome. Das Ge-Atom der Lage 4h (Abb.19) mit den Parametern x = 0.142, y = 0.000 hat in der gleichen Ebene 5 Lithiumatome und ein Ge-Atom als Nachbarn, in den Ebenen darunter und darüber jeweils 4 Lithiumatome. Das Ge-Atom der Lage 4i mit den Parametern x = 0.000, y = 0.314 (Abb.20) hat in der gleichen Ebene 6 Li-Atome benachbart, in den Ebenen darunter und darüber jeweils 4 Li-Atome.

Die sechs Punktlagen des Lithiums ergeben sechs Koordinationspolyeder um die Li-Atome. Die Li-Atome der Punktlagen 8p, 4g und 4j mit den Parametern x = 0.181, y = 0.159 bzw. x = 0.340, y = 0.000 bzw. x = 0.000, y = 0.180 haben in der gleichen Ebene wie das Zentralatom 4 Li-Atome und 2 Ge-Atome, in den Ebenen darunter und darüber jeweils 3 Li-Atome und 1 Ge-Atom als Nachbarn. Das Li-Atom der Punktlage 8q mit den Parametern x = 0.319, y = 0.149 hat in der gleichen Schnittebene 5 Li-Atome und 1 Ge-Atom, in den Ebenen darunter und darüber jeweils 3 Li-Atome und 1 Ge-Atom als Nachbarn. Das Li-Atom der Lage 2a mit den Parametern x = 0.000, y = 0.000 hat in der gleichen Höhe 6 Li-Atome, in den Ebenen darunter und darüber jeweils 2 Li-Atome und 2 Ge-Atome benachbart. Das Li-Atom der Punktlage 2c mit den Parametern x = 0.5, y = 0.000 hat in der gleichen Schnittebene 4 Li-Atome und 2 Ge-Atome, in den Ebenen darunter und darüber jeweils 2 Li-Atome und 2 Ge-Atome als Nachbarn.
Alle Li- und Ge-Atome besitzen die Koordinationszahl 14. Die Koordinationspolyeder werden jeweils von 6 Atomen gebildet, die auf der gleichen Höhe mit dem Zentralatom liegen und ein verzerrtes Sechseck bilden. Zweimal vier Atome sind jeweils in den Ebenen darunter und darüber angeordnet. Die Koordinationspolyeder mit den Bindungsabständen sind in Abb. 19-26 wiedergegeben.

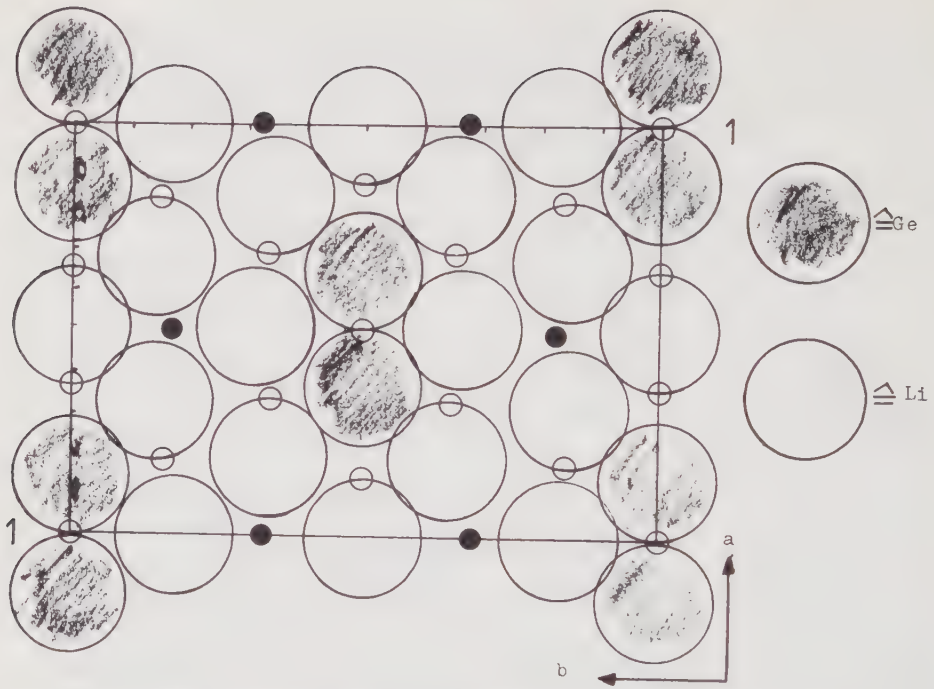


Abb.17 : Li_2Ge_2 , Schnitt bei z = 0.5 durch die Elementarzelle(Die Li und Ge-Atome in den Schnittebenen z = 0 bzw. z = 1 sind durch kleine Kreise angedeutet)

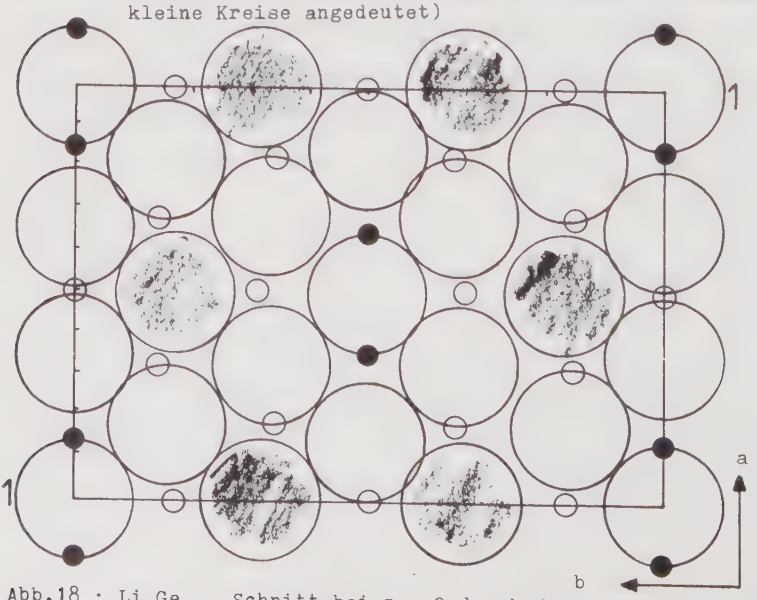


Abb.18 : Li_2Ge_2 , Schnitt bei z = 0 durch die Elementarzelle(Die Li und Ge-Atome in den Schnittebenen z = -0.5 bzw. z = 0.5 sind durch kleine Kreise angedeutet)

Li_7Ge_2

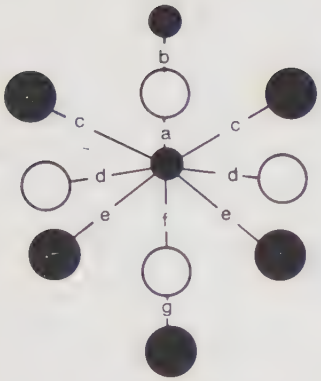


Abb.19 : Koordinationspolyeder um die Ge-Atome auf der Lage 4h mit x=0.142, y=0.000

a=2.66 Å, b=2.56 Å
c=2.72 Å, d=3.15 Å
e=2.60 Å, f=2.95 Å
g=3.34 Å

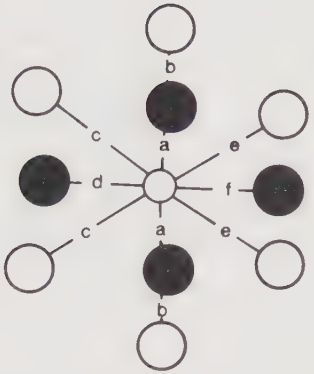


Abb.20 : Koordinationspolyeder um die Ge-Atome auf der Lage 4i mit x=0.000, y=0.314

a=2.90 Å, b=2.97 Å
c=2.97 Å, d=2.97 Å
e=2.87 Å, f=3.38 Å

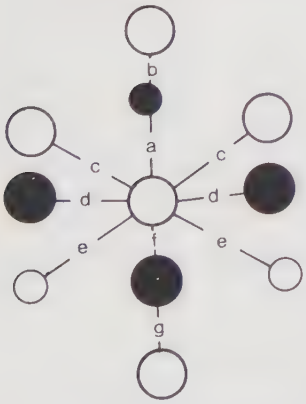


Abb.21 : Koordinationspolyeder um die Li-Atome auf der Lage 4g mit x=0.340, y=0.000

a=2.95 Å, b=3.14 Å
c=2.63 Å, d=3.05 Å
e=2.87 Å, f=2.75 Å
g=2.96 Å

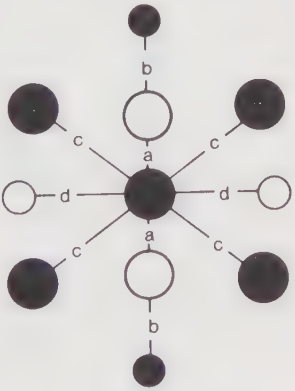


Abb.22 : Koordinationspolyeder um die Li-Atome auf der Lage 2c mit x=0.500, y=0.000

a=2.75 Å, b=3.31 Å
c=2.58 Å, d=3.38 Å

Li_7Ge_2

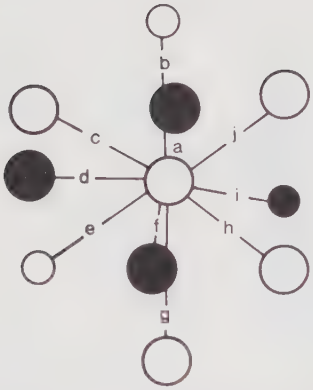


Abb.23 : Koordinationspolyeder um die Li-Atome auf der Lage 8p mit x=0.181, y=0.159

a=2.64 Å, b=2.97 Å
c=2.72 Å, d=3.58 Å
e=2.87 Å, f=2.87 Å
g=3.34 Å, h=2.68 Å
i=3.15 Å, j=2.56 Å

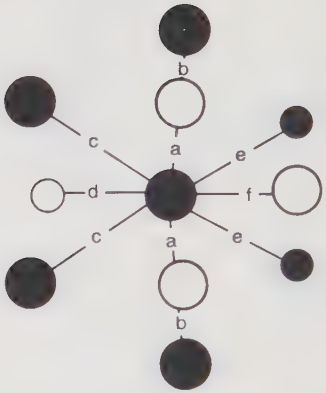


Abb.24 : Koordinationspolyeder um die Li-Atome auf der Lage 4j mit x=0.000, y=0.180

a=2.87 Å, b=2.94 Å
c=2.81 Å, d=2.90 Å
e=2.71 Å, f=3.32 Å

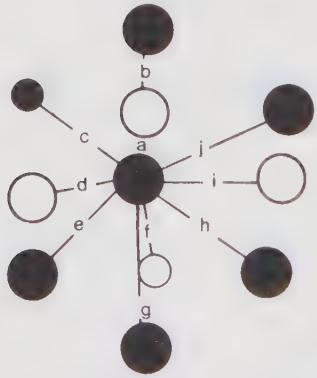


Abb.25 : Koordinationspolyeder um die Li-Atome auf der Lage 8q mit x=0.319, y=0.149

a=2.64 Å, b=2.94 Å
c=2.56 Å, d=3.04 Å
e=2.58 Å, f=2.90 Å
g=3.35 Å, h=2.87 Å
i=3.58 Å, j=2.96 Å

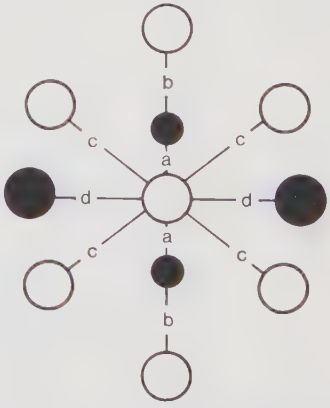


Abb.26 : Koordinationspolyeder um die Li-Atome auf der Lage 2a mit x=0.000, y=0.000

a=2.66 Å, b=3.14 Å
c=2.68 Å, d=3.32 Å

IV. Die Phase $Li_9Ge_2Si_2$

Li_7Ge_2 ist dem Li_7Si_2 nicht isotyp. Zum Li_2Si findet man keine stöchiometrisch entsprechende Phase im Li-Ge-System. Es tritt die Verbindung Li_9Ge_4 auf, die aber in ihrer Zusammensetzung sehr nahe der Stöchiometrie 2:1 liegt. Beide Befunde sind zunächst überraschend, da das Germanium sich kristallchemisch dem Silicium zumeist völlig analog verhält. Es lag daher nahe, im quasibinären Schnitt $Li_8Si_4 \longrightarrow Li_9Ge_4$ nach Übergangsformen zwischen beiden Verbindungs- und -Strukturtypen zu suchen. Bei diesen Versuchen gelang es, die Phase $Li_9Ge_2Si_2$ zu isolieren.

1. Darstellung und Charakterisierung

Die Phase $Li_9Ge_2Si_2$ entstand bei zehnstündigem Erhitzen der Elemente im Molverhältnis 9:2:2 im Tantaltiegel auf 1000°C. Der Regulus war violettglänzend, die plättchenförmigen Kristalle zeigten muscheligen Bruch. Die Verbindung ist an trockener Luft beständig, hydrolysiert aber an feuchter Luft. Die Analyse von Einkristallen ergab folgende Werte:
Li = 22.1 Gew.% (theor. 21.9 Gew.%), Ge = 55.6 Gew.% (theor. 54.8 Gew.%), Si = 22.3 Gew.% (aus der Differenz) (theor. 23.3 Gew.%)
Zur kristallographischen Charakterisierung wurden Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen der (okl)-, (1kl)- und (2kl)-Serien herangezogen. Danach kristallisiert die Phase $Li_9Ge_2Si_2$ orthorhombisch mit den Achsen:
$a = 4.47 \pm 0.01$ Å, $b = 7.72 \pm 0.02$ Å, $c = 23.94 \pm 0.04$ Å
Die Achsen sind demnach nur wenig kleiner als die Achsen der Phase Li_9Ge_4. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode zu 2.05 g/cm^3 bestimmt (theor. 2.12 g/cm^3).

2. Strukturbestimmung

Das reziproke Gitter der Phase $Li_9Ge_2Si_2$ zeigt dieselben Symmetrien und Auslöschungsbedingungen wie das Li_9Ge_4, auch die Reflexintensitäten zeigen denselben Gang. Es lag also nahe anzunehmen, daß die beiden Phasen

isotyp sind.

Bezüglich der Verteilung der Ge- und Si-Atome auf die Plätze der Ge-Atome in der Phase Li_9Ge_4 sind aber verschiedene Möglichkeiten denkbar.

a. Völlig statistische Verteilung

Hier ist die Punktlage 8f zweimal mit Silicium und Germanium statistisch besetzt.

b. Ausbildung von Si_2- und -Ge_2-Hanteln

Dies ist möglich, wenn man die Punktlage 8f einmal nur mit Si- und einmal nur mit Ge-Atomen besetzt.

c. Ausbildung von Si-Ge-Hanteln

Dazu müßte die Punktlage 8f jeweils in zwei vierzählige Lagen aufgespalten werden, von denen die eine nur mit Ge-Atomen, die andere nur mit Si-Atomen besetzt ist. Eine solche Anordnung ist nur möglich in der niedriger symmetrischen Raumgruppe $Cmc2_1 - C_{2v}^{12}$ durch eine entsprechende Besetzung der Punktlage 4a.

Durch einen Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden konnten die Möglichkeiten b. und c. ausgeschlossen werden. Für eine völlig statistische Verteilung der Si- und Ge-Atome auf die Plätze der Ge-Atome im Li_9Ge_4 errechnet sich der R-Wert zu 0.117.

Der Bindungsabstand in den statistisch besetzten Hanteln errechnet sich zu: 2.39 Å (Hantel auf y = 0.5) bzw. 2.35 Å (Hantel auf y = 0.166)

Die kristallographischen Daten sind in Tab. 9 zusammengefaßt.

Tab. 9 Kristallographische Daten der Phase $Li_9Ge_2Si_2$

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Cmcm - D_{2h}^{17}$
Achsen (Å)	$a = 4.47 \pm 0.01$ $b = 7.72 \pm 0.02$ $c = 23.94 \pm 0.04$
Dichte exp. (g/cm^3)	2.05
" röntg. "	2.12
Zahl der Formeleinheiten	4
R - Wert	0.117

Punktlagen

8Ge	in	8(f)	mit y=	0.166	mit z=	0.200
8Ge		8(f)		0.500		0.049
8Li		8(f)		0.182		0.410
8Li		8(f)		0.500		0.184
8Li		8(f)		0.900		0.140
8Li		8(f)		0.850		0.025
4Li		8(f)		0.820		0.250

E.Diskussion

Die bisher bekannten Phasen im Li-Ge- und Li-Si-System sind zusammen mit ihrer Formalladung am Ge- bzw. Si-Atom und ihrem Bauprinzip in Tab.10 zusammengestellt.

Tab. 10 Die bisher strukturell aufgeklärten Phasen im Li-Ge- und Li-Si-System

Phase	Formalladung am Ge-Atom	Bauprinzip
LiGe (10)	-1	verzerrtes NaTl-Gitter (vierbindige Ge-Atome)
LiGe	-1	Raumnetz aus dreibindigen Ge-Atomen
Li_9Ge_4	-2.25	Ge_2-Hanteln
Li_7Ge_2	-3.5	isolierte Ge-Atome neben Ge_2-Hanteln
$Li_{15}Ge_4$ (12)	-3.75	$Cu_{15}Si_4$-Typ
$Li_{22}Ge_5$ (13)	-4.4	β-Messingtyp (verzerrt)
Li_2Si (7)	-2	Si_2-Hanteln
$Li_{10}Si_3$ (8)	-3.33	β-Messingtyp (verzerrt)
Li_7Si_2 (3)	-3.5	Si_2-Hanteln + isolierte Si-Atome
$Li_{22}Si_5$ (9)	-4.4	β-Messingtyp (verzerrt)

Von den in dieser Tabelle aufgeführten Verbindungen sind nur $Li_{22}Ge_5$ und $Li_{22}Si_5$ isotyp. Dies überrascht, da das Germanium in seinem sonstigen kristallchemischen Verhalten dem Silicium weitgehend analog geht.

Bei einer eingehenden Strukturdiskussion zeigt es sich aber, daß die Phasen Li_9Ge_4 und Li_2Si sowie die Phasen Li_7Ge_2 und Li_7Si_2 jeweils eine enge strukturelle Verwandtschaft zeigen.

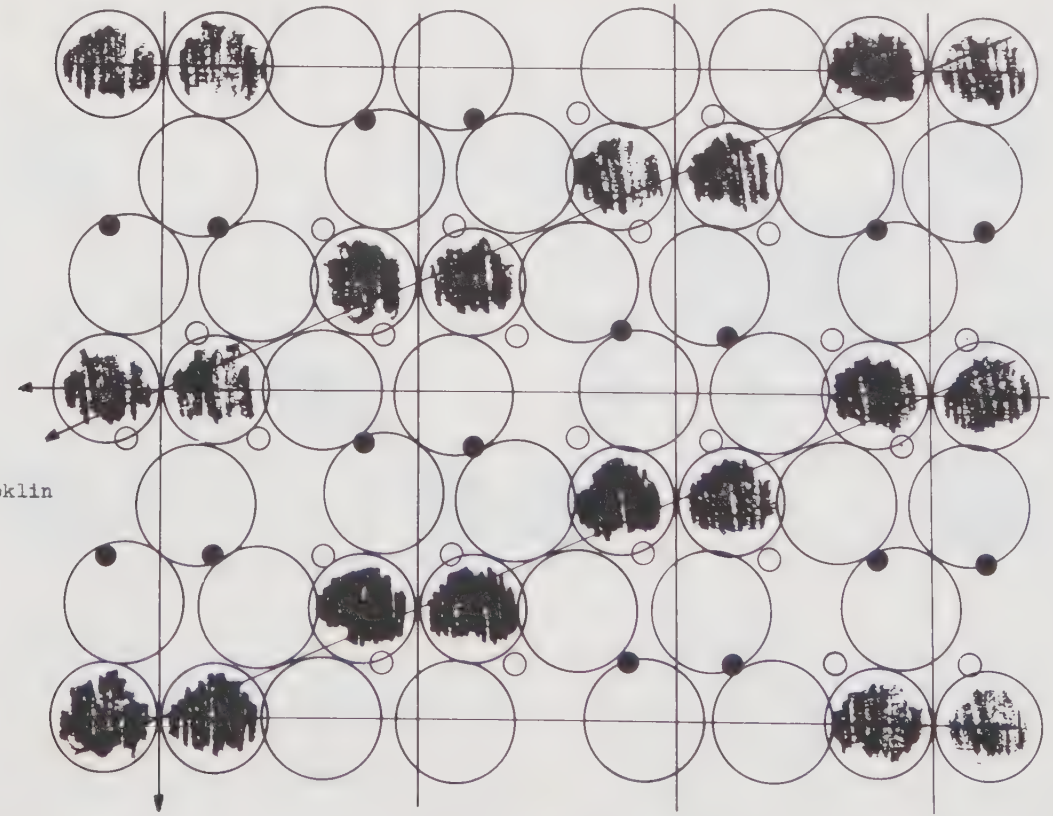


Abb.27 : Li_2Si , Schnitt bei y = 0 (Die Li und Si-Atome in den Schnitt=ebenen y = 0.5 und y = -0.5 sind als kleine Kreise wieder=gegeben)

Im Falle des Li_9Ge_4 und Li_2Si kann beiden Strukturtypen ein idealisiertes hexagonales bzw. trigonales Muster zugrunde gelegt werden. Die Abb.27 gibt einen Schnitt entlang der a,c-Ebene der Struktur der Phase Li_2Si wieder. In Richtung der a-Achse sind dabei 2 Zellen und in Richtung der c-Achse 3 Zellen aneinandergereiht. Durch eine geringfügige Veränderung des Winkels ß läßt sich, wie in der Abb.27 gezeigt ist, in diesen Schnitt zunächst ein orthogonales Achssystem hineinlegen. Nimmt man die b-Achse der Li_2Si-Zelle hinzu und komplettiert die dreidimensionale Atomanordnung, so läßt sich diese Anordnung näherungsweise z.B. mit der trigonalen Raumgruppe R $\bar{3}$m - D_{3d}^5 mit den Achsen a = 4.41 Å (= $b_{monoklin}$) und c = 17.76 Å beschreiben (Abb.28). Die monokline a-Achse entspricht der langen Flächendiagonale der Basis der trigonalen Grundfläche.

$$a_{monoklin} = 7.70 \text{ Å} \approx 4.41 \cdot 2 \cdot \cos 30^\circ = 7.78 \text{ Å}$$

Die Atomlagen lassen sich dann alle näherungsweise mit der Lage 6(c) festlegen.

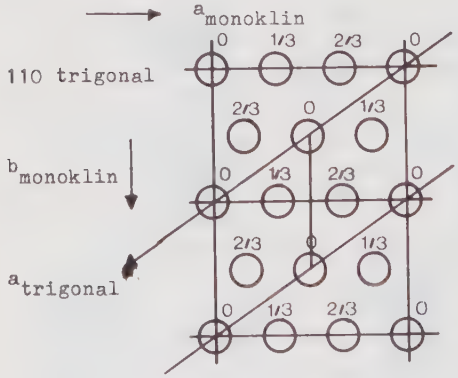


Abb.28 : Darstellung des Si-Teilgitters von Li_2Si in idealisierter trigonaler Aufstellung.
○ = Schwerpunkt einer Si_2-Hantel

Das Li_9Ge_4 (Abb.29) läßt sich angenähert durch eine hexagonale Aufstellung beschreiben mit den Achsen

$$a = 4.49 \text{ Å} \quad \text{und} \quad c = 24.44 \text{ Å}$$

$$b_{orthorhomb.} = 7.87 \text{ Å} \approx 4.49 \cdot 2 \cdot \cos 30^\circ = 7.78 \text{ Å}$$

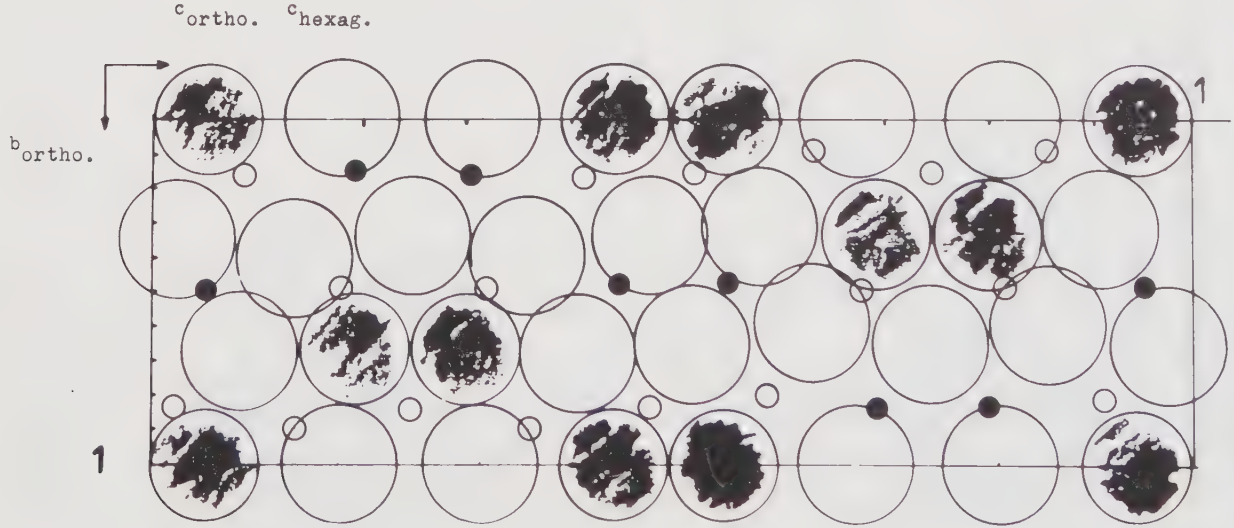
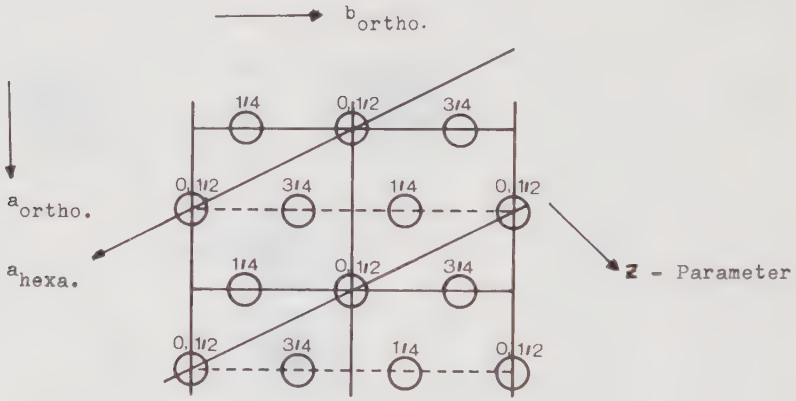


Abb.29 : Li_9Ge_4, Schnitt bei x = 0.5 durch die Elementarzelle (Die Li und Ge-Atome in den Schnittebenen x = 0 bzw. x = 1 sind durch kleine Kreise angedeutet)

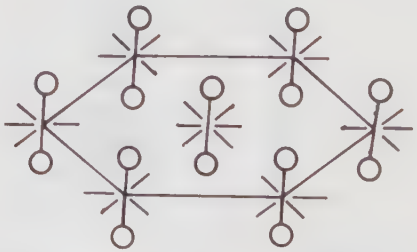
Näherungsweise ließen sich die Atomparameter z.B. in der Raumgruppe $P\,6_322 - D_6^6$ mit den Lagen 4f und 4e beschreiben (vergl. Abb.30).

Abb.30 :



Stellt man nun beide Gitter in der beschriebenen Aufstellung nebeneinander und abstrahiert zunächst von den Li-Atomen, so liegen in beiden Strukturen Schichten von X_2-Hanteln vor, deren Hantelachsen zueinander parallel und senkrecht zu diesen Schichten ausgerichtet sind. Ihre Anordnung innerhalb dieser Schichten besitzt hexagonale Symmetrie (Abb.31).

Abb.31 :



Diese Schichten sind in verschiedener Folge übereinander gestapelt. Im Li_2Si beobachtet man im Sinne der Beschreibung dichtester Kugelpackungen die Folge ABC ABC ..., im Li_9Ge_4 dagegen die Folge -- ABAC ABAC .... Diese idealen Anordnungen werden allerdings durch die dazwischen-

liegenden Li-Atome gestört zu den tatsächlich beobachteten Strukturen. Die Packung der Hanteln zueinander erinnert sehr an die Anordnung der O_2-Hanteln im Li_2O_2 (22). Bedingt durch die andere Stöchiometrie sind dort die hexagonalen Schichten der X_2-Hanteln allerdings wesentlich engmaschiger. Die Schichtenfolge ergibt sich dort zu ..AB AB .... .

Auch für das Li_7Si_2 und Li_7Ge_2 lassen sich entsprechende strukturelle Analogien aufzeigen. In Richtung der c-Achse wird in beiden Gittern bereits nach 4.43 Å im Li_7Si_2 und 4.63 Å im Li_7Ge_2 die Identität erreicht. Wie in den Abb.32-35 gezeigt, können beide Strukturen durch zwei dicht gepackte Li,Si- bzw. Li,Ge-Atomschichten beschrieben werden, die parallel zur jeweiligen a,b-Ebene liegen. Abstrahiert man in den beiden Strukturen von den Li-Atomen, so enthält die eine Schicht Si_2- bzw. Ge_2-Hanteln, während in der anderen isolierte Si- bzw. Ge-Atome vorliegen. Unterschiede bestehen sowohl in der Zuordnung der Hanteln zueinander wie auch in der Lage der Hanteln zu den isolierten Atomen.

Im Li_7Ge_2 sind innerhalb der Schicht alle Hanteln zueinander parallel angeordnet, während im Li_7Si_2 die Hantelachsen unter einem Winkel von 51.7° zueinander stehen. Die isolierten Si- bzw. Ge-Atome in den Schichten unterhalb bzw. oberhalb dieser Hanteln sind in beiden Strukturen in Form eines Sechsecks (vergl. Abb.32, 34) um diese Hanteln angeordnet, wobei diese Sechsecke in Richtung der Hantelachse verzerrt sind.

In der Nahordnung haben im Li_7Si_2 die Si-Atome die KZ 9 bzw. KZ 11, im Li_7Ge_2 dagegen alle die KZ 14. Die unterschiedliche KZ macht sich in den Atomabständen innerhalb dieser Polyeder deutlich. Im Mittel sind die Li-Si-Abstände um 0.21 Å kürzer als Li-Ge-Abstände, obwohl die Elementradien r_{Ge} und r_{Si} sich nur um 0.08 Å unterscheiden.

Diskutiert man die in Tab. 10 aufgeführten Phasen bezüglich ihrer Übereinstimmung mit der Konzeption von Zintl, Klemm und Busmann, so lassen

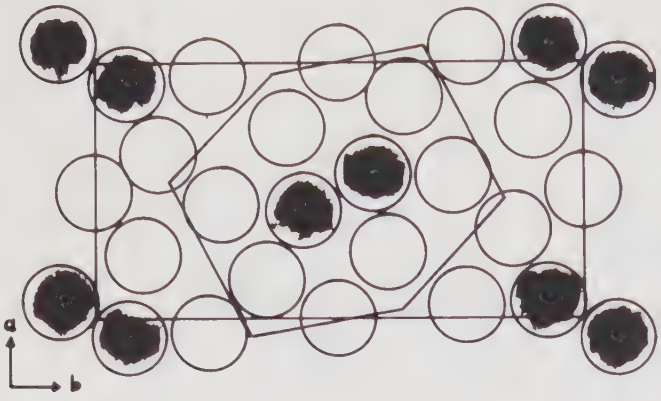


Abb.32 : Li_7Si_2 , Schnitt bei z = 0.5
durch die Elementarzelle

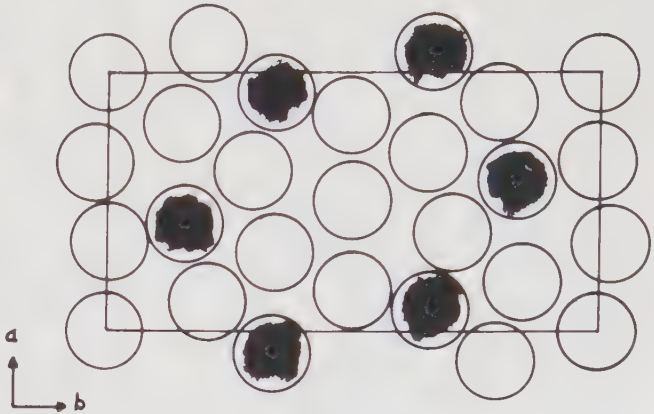


Abb.33 : Li_7Si_2 , Schnitt bei z = 0
durch die Elementarzelle

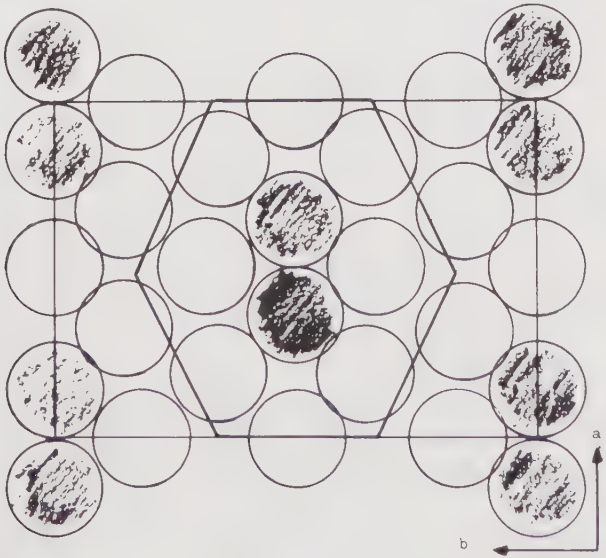


Abb.34 : Li_7Ge_2 , Schnitt bei z = 0.5
durch die Elementarzelle

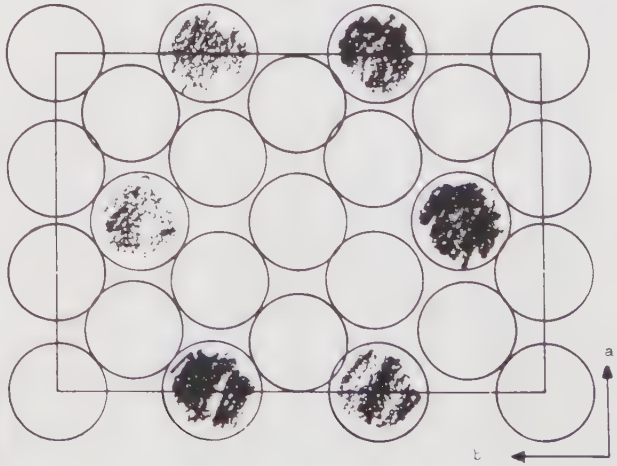


Abb.35 : Li_7Ge_2 , Schnitt bei z = 0
durch die Elementarzelle

sich nur die zweite Modifikation des LiGe, das Li_7Ge_2 und das Li_7Si_2 uneingeschränkt mit dieser ionogenen Betrachtungsweise deuten.

Im LiGe erhält jedes Ge-Atom bei einer ionogenen Formulierung nach Zintl, Klemm und Busmann eine Formalladung von -1. Damit wird die Außenelektronenzahl der Elemente der 5. Hauptgruppe erreicht und man sollte im Ge-Teilgitter dreibindige Ge-Atome erwarten.

Das für das LiGe von Oleksiv vorgeschlagene NaTl-Gitter impliziert für jedes Ge-Atom 4 gleichnamige Nachbarn in tetraedrischer Umgebung. Diese Vierbindigkeit widerspricht der Zintl-Klemm-Busmann-Konzeption. Diese Modifikation wurde bei den hier beschriebenen Versuchen nie beobachtet. In der 2. Modifikation des LiGe ist jedes Ge-Atom an drei nächste gleichnamige Nachbarn gebunden, wie man es nach dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept erwarten würde.

Das Li_7Ge_2 folgt in Analogie zum Li_7Si_2 (3) dem Zintl-Klemm-Busmannschen Konzept, wenn man nach H.Schäfer und A.Weiß die gebrochenen Formalladungen auf die nächstliegenden ganzzahligen Werte aufteilt. Man kann danach das Li_7Ge_2 als Li_4Ge + 1/2 Li_6Ge_2 formulieren, so daß hier Ge^{4-} - und Ge_2^{6-} -Ionen vorliegen sollten. Die gefundenen isolierten Ge-Atome und Ge_2-Hanteln entsprechen diesen Vorstellungen.

Im Li_9Ge_4 sollten, teilt man die Formalladung wieder auf die nächstliegenden ganzzahligen Werte auf, neben Ge^{3-} -Ionen Ge^{2-} -Ionen vorliegen. Mit den dadurch erreichten Außenelektronenzahlen würde man neben hantelförmigen Baueinheiten (Ge_2^{6-} = Br_2) auch Kettenverbände (Ge^{2-} = Se) erwarten. Zieht man allerdings die O_2-Hantel (= ebenfalls Element der 6. Hauptgruppe) mit in diese Betrachtung hinein, so ließe sich deuten, daß ausschließlich Hanteln vorliegen (vergl. Li_2Si). In weiterer Konsequenz würde man dann aber zwei Hanteln mit unterschiedlichen Abständen zwischen den zwei Hantelatomen erwarten.

Eine Ge_2^{4-} -Hantel sollte wegen der kleineren elektrostatischen Abstoßung und wegen des höheren Bindungsgrades zwischen den Hantelatomen einen kleineren Atomabstand aufweisen als die Ge_2^{6-} -Hantel. Im Li_9Ge_4 sind diese Abstände aber alle gleich. Gemäß der Doppelbindungsregel sind keine Mehrfachbindungen zwischen Si- bzw. Ge-Atomen nach dem Müster der O_2-Hantel zu erwarten. Im Falle des Li_2Si spricht auch dagegen, daß von H.G. von Schnering diamagnetisches Verhalten nachgewiesen wurde, während O_2 paramagnetisch ist.

Insgesamt scheint es daher problematisch, die letztgenannten Phasen in die Konzeption von Zintl, Klemm und Busmann mit einzubeziehen. Dazu kommt, daß auch die Phasen $Li_{15}Ge_4$ und $Li_{22}Ge_5$ sowie $Li_{10}Si_3$ und $Li_{22}Si_5$ völlig vom Zintl-Klemm-Busmannschen Konzept abweichen. Sie besitzen Strukturen, wie sie auch bei Phasen mit typisch metallischem Bindungszustand beobachtet werden.

F. Anhang I

Experimentelle Methoden zur Darstellung und Charakterisierung der intermetallischen Phasen

1. Darstellung

Zur Darstellung der Lithiumgermanide wurden stöchiometrische Mengen der Elemente (Gesamtgewicht 2-14g) bei 800°C - 1000°C in einem Muffelofen zusammengeschmolzen. Als Ausgangsmaterialien wurden dabei eingesetzt:

Lithium	99	Gew.%	(Merck)
Germanium	99.99	Gew.%	(Otavi)
Silicium	99.7	Gew.%	(Schuchardt)

Als Reaktionsgefäß diente ein Tantaltiegel, der von einem Eisentiegel umgeben war (Abb.36). Nach Einwaage des Reaktionsgutes und Spülen mit Argon wurde auf den Eisentiegel ein Deckel mit einer Eisenkapillare aufgeschweißt.

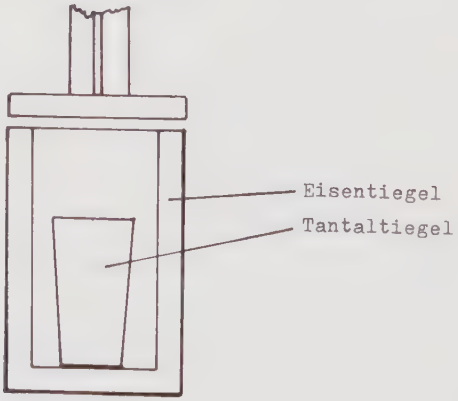


Abb.36 : Reaktionstiegel

Während des Schweißens wurde das untere Ende des Eisentiegels in einem Wasserbad gekühlt. Anschließend wurde der Eisentiegel nochmals evakuiert, mit Argon gespült und dann die Eisenkapillare abgeschweißt. Nach dem

Öffnen des Tiegels wurde das erhaltene Produkt unter der Stereolupe untersucht und mit Hilfe von Pulveraufnahmen röntgenographisch charakterisiert.

2. Analyse

Zur Analyse der erhaltenen Produkte wurden nach Möglichkeit Einkristalle, sonst einheitlich erscheinende Partikel (ca. 10 mg) ausgelesen und in verdünnter Salzsäure gekocht. Vom verbliebenen grauschwarzen Rückstand wurde abfiltriert und im Filtrat Lithium flammenphotometrisch bestimmt. In jedem Fall wurde sichergestellt, daß im Rückstand kein Lithium mehr enthalten war.

Da beim Lösen von Germanium- und Siliciumverbindungen Verluste an Element(IV)-Atomen durch Bildung flüchtiger Hydride zu befürchten sind, wurde bei den binären Phasen Germanium aus der Differenz zur Einwaage bestimmt. Im Fall des $Li_9Ge_2Si_2$ wurde Germanium kolorimetrisch (nach Lit.23) bestimmt und Silicium aus der Differenz zur Einwaage.

3. Dichtebestimmung

Bei Dichten unterhalb 3.3 g/cm^3 wurde die Dichtebestimmung nach der Schwebemethode durchgeführt. Die verwendeten Flüssigkeiten CH_2J_2, CH_2Br_2 und Toluol wurden vorher über $CaCl_2$ getrocknet. Die Methylendihalogenide wurden außerdem durch Schütteln mit festem $NaHCO_3$ von Säurespuren befreit. Bei Dichten oberhalb 3.3 g/cm^3 wurde nach der Pyknometermethode verfahren. Da hier größere Substanzmengen notwendig waren, wurden Regulusbruchstücke verwendet. Als Pyknometerflüssigkeit diente über $CaCl_2$ getrocknetes Toluol.

G.Anhang II

I.Röntgenographische und rechnerische Methoden bei der Bestimmung der Kristallstrukturen

1.Bestimmung der Raumgruppen

Die Symmetrie des reziproken Gitters wurde an Hand von Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen abgeleitet und daraus die Lauegruppe bestimmt. Aus den Symmetrien und den gesetzmäßigen Auslöschungen ergaben sich dann die möglichen Raumgruppen.

2.Bestimmung der Gitterkonstanten

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte nach der Braggschen Beziehung:

$n\lambda = 2d \sin\nu$

n = Ordnung des betrachteten Achsreflexes

λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung

d = Netzebenenabstand

ν = Glanzwinkel des betrachteten Achsreflexes

Die ν-Werte der Achsenserien wurden mit Hilfe von Weißenbergaufnahmen mit Cu-K_α-Strahlung ermittelt. Um eventuelle Fehler beim Entwickeln und Fixieren der Filme sowie auch Fehler des Kammerradius auszuschalten, wurden die verwendeten Aufnahmen mit Siliciumpulver definierten Reinheitsgrades geeicht und die ν-Werte danach korrigiert. Mögliche Fehler, die durch Absorption sowie durch Exzentrizität der Kammern hervorgerufen werden können, wurden durch Extrapolation nach dem Verfahren von Bradley und Jay (Lit.24) korrigiert.

3.Bestimmung der Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle und der röntgenographischen Dichte

Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle wurde mit Hilfe der Beziehung

$$Z = \frac{V_E \cdot N_L \cdot \rho_{exp.}}{MG}$$

V_E = Volumen der Elementarzelle

N_L = Loschmidtsche Zahl

$\rho_{exp.}$ = experimentelle Dichte

MG = Molekulargewicht

bestimmt.

Die röntgenographische Dichte errechnet sich entsprechend zu

$$\rho_{röntg.} = \frac{Z.MG}{V_E \cdot N_L}$$

4.Bestimmung der Reflexintensitäten

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten wurden verschieden stark belichtete Weißenbergaufnahmen angefertigt und mit einem Graukeil abgeschätzt. An Hand von Reflexen mittlerer Intensität wurden diese Aufnahmen einander angeglichen und die damit erhaltenen Werte gemittelt. Nach diesem Verfahren erhält man nur relative Intensitäten mit einem willkürlich gewählten Standard. Sie lassen sich auf absolute Intensitäten umrechnen mit Hilfe des Skalierungsfaktors K. Die Berechnung von K erfolgt aus den berechneten und beobachteten Strukturamplituden (siehe 5.).

5.Strukturbestimmung

a.Ableitung der Ge-Lagen

Zur Ableitung der Lage der Ge-Atome wurden Pattersonsynthesen herangezogen. Im dreidimensionalen Fall ist die Pattersonfunktion gegeben durch:

$$P_{(u,v,w)} = \frac{1}{V^2} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \left| F_{hkl} \text{ (beo)} \right|^2 . \cos 2\pi (hu + kv + lz)$$

u,v,w = Koordinaten des Pattersonraumes

V = Volumen der Elementarzelle

$\left| F_{hkl}(beo) \right|$ = beobachtete Strukturamplitude des Reflexes hkl

Die beobachteten Strukturamplituden errechnen sich aus

$$\left| F_{hkl} \right| (beo) = K \frac{I_{hkl}}{P.L}$$

I_{hkl} = Intensität des Reflexes hkl

$P.L$ = Polarisations-Lorentzfaktor

K = Skalierungsfaktor

Der Polarisations-Lorentzfaktor ist eine winkelabhängige Korrekturgröße, die über Standardprogramme berücksichtigt wird. Der Skalierungsfaktor wird hier zunächst mit eins angenommen.

Zur Verminderung des Rechenaufwandes wurden nur zweidimensionale Projektionen des Pattersonraumes verwendet. Für den Fall einer Projektion z.B. auf die u,v-Ebene vereinfacht sich die Summation zu

$$P_{(u,v)} = \frac{1}{F^2} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left| F_{hk0} \text{ (beo)} \right|^2 . \cos 2\pi (hu + kv)$$

F = Projektionsfläche der Elementarzelle

Der Vektor vom Nullpunkt des Pattersonraumes zu einem Maximum im Pattersonraum ist dem Vektor zwischen zwei Atomen A und B im realen Kristallraum gleich. Die Höhe des Maximums ist in erster Näherung dem Produkt der Elektronenzahlen von A und B proportional.

Entsprechend dominieren in der Pattersonsynthese diejenigen Maxima, die den Vektoren der Ge-Atome untereinander entsprechen.

Durch richtige Zuordnung der stärkeren Maxima können somit die Lagen der Ge-Atome in der Elementarzelle näherungsweise bestimmt werden. Die Maxima der Li-Li-Atomvektoren verschwinden im Untergrund, aber auch die Li-Ge-Atomvektoren sind so wenig ausgeprägt, daß die Lage der Li-Atome erst bei der anschließenden Strukturverfeinerung mit Hilfe von Differenzfouriersynthesen und mit Hilfe von räumlichen Überlegungen bestimmt werden konnte.

b.Verfeinerung der Ge-Lagen und Bestimmung der Lage der Li-Atome

Die erhaltenen angenäherten Parameter der Germaniumatome wurden zunächst mit Hilfe von Fouriermethoden weiter verfeinert.

Die Elektronendichte am Punkt x,y,z der Elementarzelle läßt sich nach

$$\rho(x,y,z) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl_{beo.}} \cdot e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

berechnen. Für die Fourierprojektion z.B. auf die x,y-Ebene vereinfacht sich die Formel zu

$$\rho(x,y) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} F_{hk0_{beo.}} \cdot e^{-2\pi i(hx + ky)}$$

F_{hkl}, der sogenannte Strukturfaktor, ist eine komplexe Größe. Ihr Betrag, die Strukturamplitude $|F_{hkl}|$ wird experimentell aus den Intensitäten ermittelt (siehe oben). Ihre Phase ϕ ergibt sich rechnerisch aus der Gleichung

$$F_{hkl}(ber) = \sum_{v} f_v \cdot e^{2\pi i(hx_v + ky_v + lz_v)} = |F_{hkl}(ber)| \cdot e^{2\pi i \phi}$$

Hierin sind x_v, y_v und z_v die Koordinaten des v-ten Atomes und f_v dessen Atomformamplituden. Die Atomformamplituden sind in Abhängigkeit von $\sin\vartheta/\lambda$ bei K.Sagel, "Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse", tabelliert. Da die Atomkoordinaten der Ge-Atome anfangs nur näherungsweise bekannt sind und die Lithiumatome noch nicht berücksichtigt sind, erhält man zunächst nur eine angenäherte Elektronendichte, aus der man ein neues,

verbessertes Strukturmodell entnehmen kann.

Durch die Berechnung weiterer Fouriersynthesen mit den verbesserten Parametern lassen sich die Lagen der Ge-Atome schrittweise verfeinern. Die so berechneten Fouriersynthesen enthalten neben den Maxima, die den Ge-Abständen entsprechen, weitere Maxima, die möglicherweise den Li-Atomen zuzuordnen sind, aber auch Abbruchwellen der Ge-Maxima darstellen können. Eine Unterscheidung ist möglich, wenn man bei der Berechnung der Fouriersynthesen den Streubeitrag der Ge-Atome abzieht (Differenzfouriersynthesen). Sind die Lagen der Ge-Atome genau bestimmt, so verschwinden die Ge-Maxima und ihre Abbruchwellen, so daß nur die schwachen Maxima der Li-Atome verbleiben sollten. Mit Hilfe dieser Maxima und in Übereinstimmung mit räumlichen Überlegungen konnten die Parameter der Li-Atome bestimmt werden.

Die Differenzfouriersynthese ermöglicht auch eine Überprüfung der Ge-Parameter. Ist ein Ge-Atom noch ungenau lokalisiert, so entsteht um die Position des betreffenden Atoms ein Maximum und ein Minimum. Die Parameter können nun dadurch verbessert werden, daß man das Atom in Richtung des maximalen Anstiegs verschiebt.

Zur abschließenden Verfeinerung wurden die Atomparameter einer Lage in Schritten von 0.001 variiert, bis die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden am besten war. Dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt (trial-and-error-Zyklen). Wegen des geringen Streubeitrags der Lithiumatome lassen sich diese nur annähernd festlegen.

Als Maß für die Genauigkeit einer Strukturbestimmung ist der R-Wert oder Zuverlässigkeitsindex definiert:

$$R = \frac{\sum \left| |F(beo)| - |F(ber)| \right|}{F(beo)}$$

Eine Struktur wird im Prinzip als richtig angesehen, wenn ihr R-Wert unter 0.20 liegt. Die einzelnen umfangreichen Rechenoperationen wurden mit Hilfe von Algol-Standard-Programmen an den Telefunken TR-4 und TR-440 Rechenanlagen der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München durchgeführt.

II. Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden der untersuchten Phasen

Tab. 11 Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden der Phase Li_9Ge_4

Reflex			F_{beo}	F_{ber}	
0	0	2	00.000	00.314	-00.314
0	0	4	148.869	142.318	06.551
0	0	6	00.000	07.384	-07.384
0	0	8	359.145	335.700	23.445
0	0	10	00.000	00.496	-00.496
0	0	12	297.053	284.900	12.153
0	0	14	00.000	13.217	-13.217
0	0	16	119.492	96.629	22.863
0	0	18	00.000	38.311	-38.311
0	0	20	275.654	280.416	-04.761
0	0	22	00.000	12.596	-12.596
0	0	24	85.814	67.241	18.573
0	2	0	123.170	114.732	68.438
0	2	1	189.047	175.116	13.930
0	2	2	273.030	253.379	19.651
0	2	3	130.855	111.733	19.122
0	2	4	31.530	25.880	05.650
0	2	5	00.000	04.059	-04.059
0	2	6	93.795	70.118	23.677
0	2	7	105.111	87.581	17.530
0	2	8	92.497	94.908	-02.410
0	2	9	187.479	195.271	-07.793
0	2	10	278.697	275.374	03.323
0	2	11	158.261	141.661	16.600
0	2	12	85.183	80.091	05.091
0	2	13	109.319	80.870	28.449
0	2	14	83.517	76.499	07.017
0	2	15	00.000	19.543	-19.543
0	2	16	32.596	14.277	18.319
0	2	17	82.836	86.313	-03.477
0	2	18	191.312	196.359	-05.047
0	2	19	124.268	126.831	-02.563
0	2	20	51.740	72.855	-21.115
0	2	21	116.993	100.028	16.965
0	2	22	143.442	161.273	-17.831
0	2	23	73.297	71.836	01.461
0	2	24	00.000	18.773	-18.773
0	4	0	102.230	90.334	11.896
0	4	1	192.210	158.668	33.541
0	4	2	218.859	215.845	03.013
0	4	3	81.652	69.694	11.959
0	4	4	26.482	31.571	-05.088
0	4	5	00.000	01.878	-01.878
0	4	6	76.037	63.300	12.737
0	4	7	77.923	79.800	-01.957
0	4	8	80.022	78.527	01.494
0	4	9	176.623	152.478	24.145
0	4	10	247.808	266.646	-18.838
0	4	11	141.579	134.206	07.373
0	4	12	65.200	45.982	19.218
0	4	13	94.864	71.537	23.327
0	4	14	77.029	65.384	11.645

Tab. 11: (Fortsetzung)

Reflex			F_{beo}	F_{ber}	
0	4	15	00.000	07.040	-07.040
0	4	16	00.000	15.600	-15.600
0	4	17	63.395	73.786	-10.391
0	4	18	156.834	177.407	-20.572
0	4	19	98.064	109.412	-11.349
0	4	20	52.107	62.697	-10.590
0	4	21	95.952	103.222	-07.278
0	4	22	127.278	155.549	-28.271
0	4	23	58.779	68.615	-09.836
0	4	24	32.173	29.188	02.985
0	6	0	388.088	305.491	32.597
0	6	1	00.000	00.735	-00.735
0	6	2	00.000	04.866	-04.866
0	6	3	00.000	14.182	-14.182
0	6	4	129.683	90.982	38.700
0	6	5	00.000	00.913	-00.913
0	6	6	00.000	02.409	-02.409
0	6	7	00.000	08.208	-08.208
0	6	8	237.689	251.936	-14.247
0	6	9	00.000	03.776	-03.776
0	6	10	00.000	13.218	-13.218
0	6	11	00.000	00.917	-00.917
0	6	12	213.872	204.458	09.414
0	6	13	00.000	03.783	-03.783
0	6	14	00.000	06.957	-06.957
0	6	15	00.000	01.621	-01.621
0	6	16	88.752	77.359	11.393
0	6	17	00.000	04.024	-04.024
0	6	18	00.000	07.954	-07.954
0	6	19	00.000	06.612	-06.612
0	6	20	170.837	236.056	-65.219
0	6	21	00.000	03.493	-03.493
0	6	22	00.000	01.756	-01.756
0	6	23	00.000	00.596	-00.596
0	8	0	88.491	67.194	21.297
0	8	1	114.179	115.193	-01.014
0	8	2	139.605	149.397	-09.792
0	8	3	62.251	56.467	05.784
0	8	4	00.000	12.983	-12.983
0	8	5	00.000	00.396	-00.396
0	8	6	49.909	38.577	11.333
0	8	7	60.503	56.179	04.324
0	8	8	59.721	54.675	05.046
0	8	9	101.772	107.936	-06.164
0	8	10	166.246	183.147	-16.900
0	8	11	97.325	108.115	-10.790
0	8	12	54.538	56.285	-01.747
0	8	13	67.913	58.240	09.673
0	8	14	50.363	60.452	-10.088
0	8	15	00.000	03.357	-03.357
1	1	0	96.773	94.643	02.130
1	1	1	157.060	178.420	-21.360
1	1	2	231.035	252.968	-21.933
1	1	3	105.675	103.658	02.017

Tab. 11: (Fortsetzung)

Reflex			F_{beo}	F_{ber}	
1	1	4	50.191	36.624	13.567
1	1	5	00.000	00.622	-00.622
1	1	6	90.617	86.439	04.179
1	1	7	116.657	86.484	30.173
1	1	8	111.805	104.423	07.382
1	1	9	188.607	189.111	-00.503
1	1	10	283.545	263.400	20.146
1	1	11	157.570	141.123	16.447
1	1	12	79.380	67.318	12.062
1	1	13	112.238	81.248	30.990
1	1	14	96.318	89.184	07.134
1	1	15	00.000	00.516	-00.516
1	1	16	43.035	40.812	02.223
1	1	17	63.305	63.746	-00.441
1	1	18	160.501	192.863	-32.361
1	1	19	126.119	119.255	06.863
1	1	20	48.684	64.271	-15.587
1	1	21	120.725	105.800	14.925
1	1	22	148.148	163.843	-15.695
1	3	0	384.586	433.747	-49.161
1	3	1	00.000	09.542	-09.542
1	3	2	00.000	01.298	-01.298
1	3	3	00.000	14.071	-14.071
1	3	4	123.227	119.159	04.068
1	3	5	00.000	08.696	-08.696
1	3	6	00.000	01.372	-01.372
1	3	7	00.000	01.835	-01.835
1	3	8	301.735	285.718	16.017
1	3	9	00.000	13.513	-13.513
1	3	10	00.000	06.973	-06.973
1	3	11	00.000	00.625	-00.625
1	3	12	261.329	246.148	15.181
1	3	13	00.000	03.323	-03.323
1	3	14	00.000	18.525	-18.525
1	3	15	00.000	11.360	-11.360
1	3	16	104.203	87.377	16.826
1	3	17	00.000	05.672	-05.672
1	3	18	00.000	26.611	-26.611
1	3	19	00.000	07.358	-07.358
1	3	20	247.042	257.622	-10.580
1	5	0	100.809	91.320	09.489
1	5	1	136.702	132.650	04.052
1	5	2	185.157	181.141	04.016
1	5	3	83.415	78.896	04.519
1	5	4	00.000	15.160	-15.160
1	5	5	00.000	07.711	-07.711
1	5	6	74.940	42.325	32.615
1	5	7	87.927	66.068	21.860
1	5	8	77.463	68.407	09.056
1	5	9	143.959	140.671	03.288
1	5	10	217.353	221.732	-04.379
1	5	11	124.720	110.624	14.096
1	5	12	67.722	72.044	-04.323
1	5	13	97.073	76.785	20.289

Tab. 11: (Fortsetzung)

Reflex			F_{beo}	F_{ber}	
1	5	14	49.041	57.150	-08.109
1	5	15	00.000	01.157	-01.157
1	5	16	49.396	33.176	16.220
1	5	17	69.489	59.867	09.623
1	5	18	160.914	147.262	13.652
1	5	19	95.001	106.501	-11.500
1	5	20	46.058	56.159	-10.101
1	5	21	88.354	95.470	-07.115
1	5	22	118.366	147.972	-29.606
1	7	0	85.461	68.233	17.228
1	7	1	120.876	116.636	04.240
1	7	2	156.105	149.437	06.668
1	7	3	85.542	52.254	33.288
1	7	4	00.000	08.470	-08.470
1	7	5	00.000	09.528	-09.528
1	7	6	69.836	59.412	10.424
1	7	7	69.722	57.065	12.657
1	7	8	49.147	58.212	-09.066
1	7	9	109.329	106.989	02.340
1	7	10	181.521	187.938	-06.417
1	7	11	117.525	97.280	20.244
1	7	12	47.262	42.250	05.013
1	7	13	65.530	64.354	01.175
1	7	14	45.177	56.540	-11.363
1	7	15	00.000	10.347	-10.347
1	7	16	42.070	28.645	13.425
1	7	17	56.682	57.250	-00.568
1	9	0	208.732	238.121	-29.389
1	9	1	00.000	04.664	-04.664
1	9	2	00.000	00.309	-00.309
1	9	3	00.000	09.507	-09.507
1	9	4	94.027	76.719	17.308
1	9	5	00.000	08.184	-08.184
1	9	6	00.000	01.959	-01.959
1	9	7	00.000	00.307	-00.307
1	9	8	163.792	184.783	-20.991
2	0	1	00.000	00.000	-00.000
2	0	2	00.000	00.189	-00.189
2	0	3	00.000	00.000	-00.000
2	0	4	114.492	109.894	04.598
2	0	5	00.000	00.000	-00.000
2	0	6	00.000	05.793	-05.793
2	0	7	00.000	00.000	-00.000
2	0	8	290.871	276.807	14.064
2	0	9	00.000	00.000	-00.000
2	0	10	00.000	00.431	-00.431
2	0	11	00.000	00.000	-00.000
2	0	12	251.702	247.466	04.236
2	0	13	00.000	00.000	-00.000
2	0	14	00.000	11.628	-11.628
2	0	15	00.000	00.000	-00.000
2	0	16	105.408	86.718	18.690
2	0	17	00.000	00.000	-00.000
2	0	18	00.000	33.861	-33.861

Tab. 11: (Fortsetzung)

Reflex			F_{beo}	F_{ber}	
2	0	19	00.000	00.000	-00.000
2	0	20	245.454	258.253	-12.799
2	0	21	00.000	00.000	-00.000
2	0	22	00.000	11.253	-11.253
2	0	23	00.000	00.000	-00.000
2	0	24	84.807	63.313	21.494
2	2	0	87.053	91.545	-04.493
2	2	1	133.822	140.017	-06.195
2	2	2	182.128	203.381	-21.254
2	2	3	83.785	90.269	-06.483
2	2	4	38.833	20.974	17.860
2	2	5	00.000	03.412	-03.412
2	2	6	73.200	57.891	15.309
2	2	7	88.445	73.406	15.039
2	2	8	92.589	80.976	11.612
2	2	9	160.680	168.184	-07.504
2	2	10	237.578	238.595	-01.017
2	2	11	139.909	123.727	16.181
2	2	12	77.923	70.488	07.435
2	2	13	99.194	71.724	27.471
2	2	14	83.919	68.264	15.655
2	2	15	00.000	04.348	-04.348
2	2	16	62.918	36.727	26.191
2	2	17	64.264	56.605	07.659
2	2	18	159.679	165.304	-05.624
2	2	19	113.616	107.073	06.543
2	2	20	65.395	60.033	05.362
2	2	21	111.742	101.551	10.191
2	2	22	154.089	156.128	-02.039
2	2	23	60.553	60.578	-00.025
2	2	24	00.000	07.323	-07.323
2	4	0	89.996	67.259	22.737
2	4	1	116.420	136.498	-20.079
2	4	2	165.631	179.123	-13.492
2	4	3	52.889	65.115	-12.226
2	4	4	00.000	23.461	-23.461
2	4	5	00.000	10.166	-10.166
2	4	6	78.449	70.455	07.993
2	4	7	56.609	64.673	-08.063
2	4	8	81.779	78.881	02.918
2	4	9	144.838	132.273	12.566
2	4	10	234.079	207.533	26.546
2	4	11	106.903	110.865	-03.962
2	4	12	44.493	48.795	-04.302
2	4	13	90.485	73.595	16.890
2	4	14	64.833	73.499	-08.666
2	4	15	00.000	08.867	-08.867
2	4	16	65.607	33.414	32.193
2	4	17	65.381	61.697	03.684
2	4	18	158.371	164.385	-06.014
2	4	19	126.755	110.103	16.652
2	4	20	61.513	58.083	03.430
2	4	21	83.496	88.065	-04.569
2	4	22	137.045	147.431	-10.386

Tab. 11: (Fortsetzung)

Reflex			F_{beo}	F_{ber}	
2	4	23	52.212	46.083	06.128
2	6	0	273.983	293.557	-19.574
2	6	1	00.000	03.498	-03.498
2	6	2	00.000	01.575	-01.575
2	6	3	00.000	13.319	-13.319
2	6	4	112.581	94.527	18.054
2	6	5	00.000	00.873	-00.873
2	6	6	00.000	03.773	-03.773
2	6	7	00.000	00.399	-00.399
2	6	8	227.249	220.311	06.938
2	6	9	00.000	07.782	-07.782
2	6	10	00.000	12.209	-12.209
2	6	11	00.000	01.363	-01.363
2	6	12	193.373	188.538	04.835
2	6	13	00.000	04.627	-04.627
2	6	14	00.000	20.715	-20.715
2	6	15	00.000	10.122	-10.122
2	6	16	58.920	71.517	-12.597
2	6	17	00.000	01.529	-01.529
2	6	18	00.000	09.768	-09.768
2	6	19	00.000	02.879	-02.879
2	6	20	208.571	213.194	-04.623
2	8	0	58.547	63.182	-04.635
2	8	1	82.701	102.594	-19.892
2	8	2	142.736	135.730	07.006
2	8	3	57.922	57.382	00.540
2	8	4	00.000	19.102	-19.102
2	8	5	00.000	11.487	-11.487
2	8	6	55.921	33.863	22.058
2	8	7	54.892	51.435	03.457
2	8	8	53.653	55.065	-01.412
2	8	9	104.362	96.427	07.934
2	8	10	151.347	163.659	-12.312
2	8	11	96.845	85.005	11.840

Tab. 12 Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden der Phase Li_7Ge_2

Reflex			F_{beo}	F_{ber}	
2	0	0	74.460	88.793	-14.332
4	0	0	08.827	04.516	04.311
6	0	0	148.373	166.359	-17.986
8	0	0	115.687	117.263	-01.576
10	0	0	12.931	07.084	05.847
3	1	0	113.918	126.510	-12.592
2	2	0	99.878	94.119	05.760
1	3	0	179.969	166.036	13.933
0	4	0	114.114	104.880	09.234
5	1	0	38.715	49.812	-11.097
4	2	0	146.289	145.368	00.922
3	3	0	00.000	04.792	-04.792
2	4	0	19.779	15.808	03.971
1	5	0	23.709	30.846	-07.137
0	6	0	220.112	208.441	11.671
7	1	0	41.504	38.727	02.776
6	2	0	07.568	09.956	-02.388
5	3	0	40.820	40.175	00.644
4	4	0	83.592	80.327	03.265
3	5	0	162.193	145.595	16.598
2	6	0	52.111	46.499	05.612
1	7	0	93.977	84.444	09.533
0	8	0	11.270	06.373	04.897
9	1	0	34.514	31.564	02.950
8	2	0	00.000	00.170	-00.170
7	3	0	147.287	142.558	04.730
6	4	0	39.905	45.305	-05.400
5	5	0	98.294	86.744	11.550
4	6	0	16.272	16.385	-00.113
3	7	0	42.847	51.654	-08.807
2	8	0	106.530	95.726	10.804
1	9	0	84.044	78.046	05.999
0	10	0	119.568	128.363	-08.795
11	1	0	62.347	66.055	-03.708
10	2	0	95.339	90.543	04.796
9	3	0	44.073	48.809	-04.736
8	4	0	44.922	49.083	-04.160
7	5	0	08.810	01.087	07.723
6	6	0	111.245	127.400	-16.155
5	7	0	13.143	10.015	03.128
4	8	0	154.037	137.431	16.606
3	9	0	26.310	28.497	-02.186
2	10	0	42.725	39.798	02.927
1	11	0	19.727	26.595	-06.868
0	12	0	85.252	97.078	-11.826
10	4	0	45.297	53.337	-08.041
9	5	0	57.095	56.732	00.363
8	6	0	84.418	91.268	-06.850
7	7	0	75.196	83.686	-08.491
6	8	0	20.017	30.184	-10.167
5	9	0	14.092	02.174	11.918
4	10	0	14.109	16.981	-02.872
3	11	0	128.451	106.270	22.181

Tab. 12: (Fortsetzung)

Reflex			F_{beo}	F_{ber}	
2	12	0	14.193	07.574	06.619
1	13	0	83.421	95.396	-11.975
0	14	0	18.429	09.802	08.627
9	7	0	17.484	07.411	10.073
8	8	0	18.740	22.578	-03.837
7	9	0	82.246	90.235	-07.989
6	10	0	68.068	83.057	-14.989
5	11	0	73.625	72.516	01.109
4	12	0	51.556	50.013	01.543
3	13	0	00.000	11.090	-11.090
2	14	0	61.999	59.261	02.738
1	15	0	16.031	17.154	-01.122
0	16	0	96.531	115.067	-18.536
1	1	0	32.189	27.483	04.706
0	2	0	40.503	29.786	10.717
1	1	1	96.649	106.515	-09.866
2	0	1	108.596	114.297	-05.701
0	4	1	102.383	103.660	-01.277
1	3	1	30.668	28.194	02.475
2	2	1	40.519	47.539	-07.020
3	1	1	41.340	48.055	-06.715
4	0	1	174.203	174.712	-00.510
0	6	1	17.889	20.921	-03.032
1	5	1	155.543	139.496	16.046
2	4	1	27.209	20.328	06.881
3	3	1	207.827	218.626	-10.799
4	2	1	21.111	13.604	07.507
5	1	1	00.000	05.201	-05.201
6	0	1	35.121	32.378	02.743
0	8	1	168.989	141.027	27.962
1	7	1	20.135	19.733	00.403
2	6	1	76.502	71.070	05.433
3	5	1	00.000	06.763	-06.763
4	4	1	73.625	72.046	01.578
5	3	1	103.565	98.218	05.347
6	2	1	103.334	89.910	13.424
7	1	1	112.570	98.346	14.225
8	0	1	08.412	05.509	02.903
0	10	1	25.307	35.115	-09.807
1	9	1	07.551	14.889	-07.338
2	8	1	64.301	61.192	03.109
3	7	1	99.076	101.996	-02.920
4	6	1	133.537	130.003	03.534
5	5	1	52.494	49.618	02.876
6	4	1	47.343	46.159	01.183
7	3	1	00.000	06.664	-06.664
8	2	1	92.425	82.675	09.749
9	1	1	20.359	12.303	08.056
10	0	1	116.081	113.283	02.798
0	12	1	41.408	52.447	-11.039
1	11	1	118.484	105.204	13.280
2	10	1	63.246	63.049	00.197
3	9	1	118.311	127.929	-09.619
4	8	1	00.000	12.736	-12.736

Tab. 12: (Fortsetzung)

Reflex			F_{beo}	F_{ber}	
5	7	1	57.472	51.753	05.719
6	6	1	08.154	12.438	-04.284
7	5	1	144.964	125.520	19.443
8	4	1	41.422	39.271	02.150
9	3	1	81.892	90.072	-08.180
10	2	1	00.000	04.111	-04.111
11	1	1	35.146	32.579	02.568
0	14	1	90.716	89.515	01.201
1	13	1	11.545	19.190	-07.644
2	12	1	00.000	13.188	-13.188
3	11	1	00.000	08.185	-08.185
4	10	1	99.879	103.210	-03.331
5	9	1	53.351	47.326	06.025
6	8	1	106.938	91.502	15.435
7	7	1	46.255	44.089	02.166
8	6	1	00.000	08.919	-08.919
9	5	1	47.079	44.327	02.752
10	4	1	41.742	42.681	-00.000
11	3	1	94.667	103.990	-09.323
2	14	1	23.124	34.496	-11.372
3	13	1	92.453	112.765	-20.312
4	12	1	55.925	59.733	-03.808
5	11	1	49.029	45.254	03.775
6	10	1	16.314	03.101	13.213
7	9	1	16.042	33.310	-17.268
8	8	1	97.482	91.705	05.777
9	7	1	28.491	32.296	-03.805
10	6	1	91.330	91.876	-00.546
11	5	1	06.390	00.096	06.294
2	0	2	75.139	70.704	04.434
1	1	2	20.798	21.354	-00.556
0	2	2	28.151	23.771	04.381
4	0	2	00.000	03.834	-03.834
3	1	2	103.868	105.539	-01.671
2	2	2	87.776	76.491	11.285
1	3	2	146.706	134.373	12.333
0	4	2	85.654	86.706	-01.052
6	0	2	147.240	149.602	-02.362
5	1	2	44.744	44.132	00.612
4	2	2	141.535	126.314	15.222
3	3	2	10.935	04.111	06.824
2	4	2	22.139	13.227	08.912
1	5	2	22.975	26.439	-03.464
0	6	2	173.784	181.849	-08.065
8	0	2	110.841	108.903	01.938
7	1	2	41.883	35.737	06.146
6	2	2	15.105	08.972	06.133
5	3	2	46.879	35.950	10.930
4	4	2	79.183	70.958	08.225
3	5	2	142.311	127.784	14.527
2	6	2	42.772	40.895	01.877
1	7	2	74.400	74.871	-00.470
0	8	2	00.000	05.664	-05.664
10	0	2	10.150	06.710	03.440

Tab. 12: (Fortsetzung)

Reflex			F_{beo}	F_{ber}	
9	1	2	36.354	29.793	06.561
8	2	2	00.000	00.231	-00.231
7	3	2	148.890	131.451	17.439
6	4	2	45.467	41.286	04.181
5	5	2	83.580	78.513	05.068
4	6	2	06.550	14.710	-08.160
3	7	2	38.600	46.396	-07.796
2	8	2	89.942	86.418	03.524
1	9	2	63.511	71.119	-07.608
0	10	2	98.269	117.840	-19.571
11	1	2	66.770	63.202	03.568
10	2	2	95.749	85.771	09.979
9	3	2	51.831	45.868	05.962
8	4	2	50.772	45.580	05.192
7	5	2	00.000	00.777	-00.777
6	6	2	121.726	116.747	04.978
5	7	2	00.000	09.082	-09.082
4	8	2	125.908	126.189	-00.281
3	9	2	30.512	26.281	04.231
2	10	2	32.551	36.489	-03.938
1	11	2	14.638	24.582	-09.944
0	12	2	71.302	89.932	-18.630
10	4	2	50.034	50.561	-00.527
9	5	2	52.389	53.866	-01.477
8	6	2	74.959	85.635	-10.675
7	7	2	63.843	78.341	-14.497
6	8	2	25.140	28.027	-02.887
5	9	2	00.000	02.402	-02.402
4	10	2	07.284	15.857	-08.573
3	11	2	99.592	99.695	-00.103
2	12	2	00.000	07.054	-07.054
1	13	2	63.152	89.700	-26.548

Tab. 13 Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden der Phase $Li_9Ge_2Si_2$

Reflex			F_{beo}	F_{ber}	
0	0	1	00.000	00.000	-00.000
0	0	2	00.000	02.156	-02.156
0	0	3	00.000	00.000	-00.000
0	0	4	130.006	147.665	-17.659
0	0	5	00.000	00.000	-00.000
0	0	6	00.000	15.424	-15.424
0	0	7	00.000	00.000	-00.000
0	0	8	341.248	326.706	14.543
0	0	9	00.000	00.000	-00.000
0	0	10	00.000	00.876	-00.876
0	0	11	00.000	00.000	-00.000
0	0	12	303.097	289.434	13.663
0	0	13	00.000	00.000	-00.000
0	0	14	00.000	27.027	-27.027
0	0	15	00.000	00.000	-00.000
0	0	16	83.434	79.911	03.523
0	0	17	00.000	00.000	-00.000
0	0	18	00.000	48.225	-48.225
0	0	19	00.000	00.000	-00.000
0	0	20	282.121	274.919	07.203
0	0	21	00.000	00.000	-00.000
0	0	22	00.000	21.910	-21.910
0	0	23	00.000	00.000	-00.000
0	0	24	88.207	83.399	04.808
0	0	25	00.000	00.000	-00.000
0	0	26	00.000	03.331	-03.331
0	0	27	00.000	00.000	-00.000
0	0	28	174.833	162.001	12.831
0	2	0	120.401	113.959	06.441
0	2	1	184.528	173.983	10.545
0	2	2	238.354	253.303	-14.949
0	2	3	120.581	110.916	09.665
0	2	4	44.382	30.786	13.596
0	2	5	00.000	04.022	-04.022
0	2	6	74.492	62.105	12.387
0	2	7	93.624	86.740	06.884
0	2	8	107.909	88.071	19.838
0	2	9	179.509	193.289	-13.780
0	2	10	288.352	271.945	16.408
0	2	11	153.642	140.006	13.636
0	2	12	80.631	86.356	-05.725
0	2	13	93.428	79.814	13.613
0	2	14	97.738	88.825	08.913
0	2	15	00.000	04.860	-04.860
0	2	16	31.993	25.550	06.443
0	2	17	65.835	86.356	-20.521
0	2	18	170.797	167.411	03.386
0	2	19	148.366	114.433	33.933
0	2	20	79.396	62.667	16.729
0	2	21	128.706	107.549	21.158
0	2	22	180.885	174.379	06.506
0	2	23	85.224	63.623	21.601

Tab. 13: (Fortsetzung)

Reflex			F_{beo}	F_{ber}	
0	2	24	00.000	24.193	24.193
0	4	0	87.147	76.303	10.844
0	4	1	167.261	154.627	12.633
0	4	2	212.422	204.111	08.311
0	4	3	88.943	73.610	15.334
0	4	4	18.434	30.619	-12.185
0	4	5	00.000	11.421	-11.421
0	4	6	81.460	72.659	08.801
0	4	7	78.706	72.004	06.702
0	4	8	90.362	86.685	07.677
0	4	9	149.838	146.295	03.543
0	4	10	234.279	227.640	06.639
0	4	11	132.101	121.147	10.954
0	4	12	64.076	59.323	04.754
0	4	13	90.164	79.734	10.430
0	4	14	82.691	91.394	-08.702
0	4	15	24.398	09.776	14.622
0	4	16	24.827	22.632	02.195
0	4	17	61.535	65.516	-03.981
0	4	18	174.872	165.034	09.838
0	4	19	133.064	116.513	16.550
0	4	20	49.614	60.063	-10.449
0	4	21	108.219	92.017	16.202
0	4	22	177.522	162.987	14.536
0	4	23	44.278	47.661	-03.383
0	6	0	309.269	316.574	-07.305
0	6	1	00.000	03.959	-03.959
0	6	2	00.000	02.807	-02.807
0	6	3	00.000	14.645	-14.645
0	6	4	107.513	105.226	02.287
0	6	5	00.000	00.962	-00.962
0	6	6	00.000	00.974	-00.974
0	6	7	00.000	00.379	-00.379
0	6	8	232.533	230.969	01.564
0	6	9	00.000	08.427	-08.427
0	6	10	00.000	13.610	-13.610
0	6	11	00.000	01.579	-01.579
0	6	12	201.911	204.440	-02.529
0	6	13	00.000	04.969	-04.969
0	6	14	24.969	32.918	-07.948
0	6	15	00.000	10.951	-10.951
0	6	16	68.256	62.931	05.326
0	6	17	00.000	01.699	-01.699
0	6	18	00.000	18.904	-18.904
0	6	19	00.000	03.159	-03.159
0	6	20	192.204	219.972	-27.768
0	8	0	67.822	66.032	01.790
0	8	1	92.793	107.290	-14.496
0	8	2	137.294	142.521	-05.226
0	8	3	62.965	59.804	03.161
0	8	4	00.000	22.808	-22.808
0	8	5	00.000	12.329	-12.329

Tab. 13: (Fortsetzung)

Reflex			F_{beo}	F_{ber}	
0	8	6	40.176	30.149	09.757
0	8	7	56.029	53.312	02.717
0	8	8	50.263	53.870	-03.607
0	8	9	85.209	100.241	-15.032
0	8	10	151.543	169.598	-18.055
0	8	11	92.844	87.885	04.959
0	8	12	56.503	61.908	-05.405
0	8	13	63.238	68.407	-05.169
0	8	14	59.738	60.635	-00.897

H.Literaturverzeichnis

1.E.Zintl, Angew.Chem. 52, 1 (1939) NaFl

2.W.Klemm und E.Busmann, Z.anorg.allg.Chem. 319, 297 (1963)

3.H.Schäfer,H.Axel und A.Weiß, Z.Naturforsch. 20B, 1010 (1965)

4.B.Eisenmann,H.Schäfer und A.Weiß, unveröffentlicht

5.B.Eisenmann,K.H.Janzon,H.Schäfer und A.Weiß, Z.Naturforsch. 24B, 457 (1969)

6.B.Eisenmann,K.Turban und H.Schäfer, private Mitteilung

7.H.Axel,H.Schäfer und A.Weiß, Angew.Chem. 77, 379 (1965)

8.H.Schäfer,H.Axel,E.Menges und A.Weiß, Z.Naturforsch. 20B, 394 (1965)

9.E.I.Gladischefwskii,G.I.Oleksiv und P.I.Kripjakewitsch, Kristallografija 9, 338 (1964)

10.G.I.Oleksiv, Prob.Rozvitku Priradu.i.Tochn.Nank.Sb 1964, 76

11.P.I.Fedorow und V.A.Molochko, Izvest.Akad.Nauk.SSr, Neorg.Materialy 2, 1870 (1966)

12.Q.Johnson,G.S.Smith und D.Wood, Acta cryst. 18, 131 (1965)

13.D.A.Hansen und L.J.Chang, Acta Cryst. B25, 2392 (1969)

14.M.S.Foster,C.E.Crouthamel,S.E.Wood, J.Phys.Chem. 70, 3042 (1966)

15.L.Bereczky, Öntöde 9, 57 (1958)

16.R.Schäfer und W.Klemm, Z.anorg.allg.Chem. 312, 214 (1961)

17.A.Zalkin und W.J.Ramsey, J.physik.Chem. 60, 234 (1956) und 60, 1275 (1956)

18.M.A.Rollier und E.Arreghini, Z.Krist. 470 - 482 (1939)

19.G.Grube und H.Klaiber, Z.Elektrochem.angew.physik.Chem. 40, 745 (1934)

20.A.Zalkin und W.J.Ramsey, J.physik.Chem. 62, 689 (1958)

21.F.R.Morral und A.Westgren, Arkiv Kemi, Min.Geol. 1934 IIB, No.37

22.F.Föppl, Z.anorg.allg.Chem. 297, 12 (1957)

23.P.Senise,L.Sant'Agostini,Mikorchim.Acta (Wien), (1956) 144 5 und 572 (1959)

24.A.J.Bradley und A.H.Jay, Proc.Phys.Soc. 44, 563 (1932)

25.H.Schäfer, Habilitationsschrift, Univ.München, 1968

Lebenslauf

Volker Hopf
geboren am 26.7.42 in Berlin

Eltern:	Alfred Hopf, Kaufm. Angestellter
	Luise Hopf, geb. Bloß
Ehefrau:	Yvonne Hopf, geb. Boehme

Ausbildung:

1948-1952	Volksschule Raubling
1952-1956	Oberrealschule Rosenheim
1956-1961	Staatl. Landschulheim Marquartstein
1961-1969	Studium der Chemie an der Universität München
Juli 1966	Diplom - Vorprüfung
Dezember 1968	Diplom - Hauptprüfung
Januar 1969-1972	Anfertigung der vorliegenden Arbeit am anorganischen Institut der Universität München